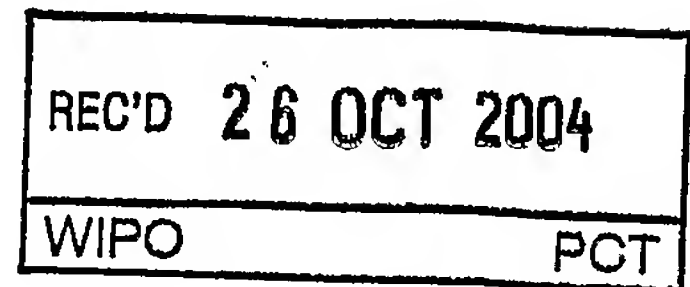


01.10.2004

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP04/09122

**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 37 560.0

Anmeldetag: 14. August 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verwendung von Alkoholalkoxylaten als Adjuvans
für fungizide Benzamidoxim-Derivate, entsprechende
Mittel und Kits

IPC: A 01 N 25/30

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. September 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wallner

Verwendung von Alkoholalkoxylaten als Adjuvans für fungizide Benzamidoxim-Derivate, entsprechende Mittel und Kits.

5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Alkoholalkoxylaten als Adjuvans für fungizide Benzamidoxim-Derivate, entsprechende Mittel, die wenigstens ein fungizides Benzamidoxim-Derivat und wenigstens ein Alkoholalkoxylat enthalten, sowie Kits, die Benzamidoxim-Derivat und Alkoholalkoxylat in getrennten Behältnissen umfassen.

15 Neben der Optimierung der Wirkstoffeigenschaften kommt mit Blick auf eine industrielle Produktion und Anwendung dieser Wirkstoffe der Entwicklung eines effizienten Mittels besondere Bedeutung zu. Durch eine sachgerechte Formulierung des oder der Wirkstoffe muß ein optimaler Ausgleich zwischen teils gegenläufigen Eigenschaften wie der biologischen Wirksamkeit, der Toxikologie, möglichen Einflüssen auf die Umwelt und den Kosten gefunden werden. Darüber hinaus bestimmt die Formulierung zu einem erheblichen Maß die Haltbarkeit und den Anwendungskomfort eines Mittels. Die gilt auch für die aus der EP-A-1017670 (WO 99/14187), EP-A 805 148 (WO 96/19442) und EP-A 1 077 028 (WO 99/56549) bekannten fungiziden Benzamidoxim-Derivate.

25 Allgemein bekannt und landwirtschaftliche Praxis ist es, zwecks verbesserter Wirksamkeit Formulierungen bestimmte Hilfsstoffe zusetzen. Vorteilhafterweise können dadurch die Wirkstoffmengen in der Formulierung bei gleichbleibender Aktivität verringert werden, wodurch Kosten minimiert und gegebenenfalls bestehende gesetzliche Regelungen eingehalten werden können. Auch gelingt es in Einzelfällen, das Wirkstoffspektrum zu vergrößern, indem Pflanzen, die ohne Zusatz nur in unzureichender Weise mit einem bestimmten Wirkstoff behandelt werden konnten, durch Zusatz bestimmter Hilfsstoffe einer entsprechenden Behandlung zugänglich sind. Weiterhin kann die Leistungsfähigkeit unter ungünstigen Umweltbedingungen in Einzelfällen durch eine geeignete Formulierung erhöht werden. Mithin können auch Unverträglichkeiten verschiedener Wirkstoffe in einer Formulierung vermieden werden.

40 Derartige Hilfsstoffe werden gelegentlich auch als Adjuvantien bezeichnet. Es handelt sich oftmals um oberflächenaktive oder salzartige Verbindungen. Je nach Wirkungsweise können z.B. Modifikatoren, Aktuatoren, Dünger und pH-Puffer unterschieden werden. 45 Modifikatoren beeinflussen Benetzung, Haftung und Spreitung einer Formulierung. Aktuatoren brechen die wachsartige Pflanzencuticula auf und verbessern die Penetration des Wirkstoffs in die Cuticula

2

sowohl kurzfristig (im Minutenbereich) als auch langfristig (im Stundenbereich). Dünger wie Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat oder Harnstoff verbessern die Absorption und Löslichkeit des Wirkstoffs, und sie können antagonistische Verhaltensweisen von Wirkstoffen verringern. pH-Puffer werden herkömmlicherweise zur optimalen Einstellung des pH-Werts der Formulierung verwendet.

Im Hinblick auf die Aufnahme des Wirkstoffs in das Blatt können oberflächenaktive Substanzen als Modifikatoren und Aktuatoren wirken. Allgemein wird angenommen, dass geeignete oberflächenaktive Substanzen die effektive Kontaktfläche von Flüssigkeiten auf Blättern durch eine Verminderung der Oberflächenspannung erhöhen können. Darüber hinaus können bestimmte oberflächenaktive Substanzen die epicuticulären Wachse auflösen oder aufbrechen, was die Absorption des Wirkstoffs erleichtert. Ferner können einige oberflächenaktive Substanzen auch die Löslichkeit von Wirkstoffen in Formulierungen verbessern und damit eine Kristallbildung vermeiden oder diese zumindest hinauszögern. Schließlich können sie in bestimmten Fällen auch die Absorption von Wirkstoffen beeinflussen, indem sie Feuchtigkeit zurückhalten.

Adjuvantien vom oberflächenaktiven Typ werden in vielfältiger Weise für agrotechnische Anwendungen genutzt. Man kann diese in anionische, kationische, nicht-ionische oder amphotere Stoffgruppen unterteilen.

Traditionell werden Öle auf Petroleum-Basis als aktivierende Adjuvantien verwendet. In jüngster Vergangenheit setzte man auch Samenextrakte, natürliche Öle und deren Derivate, beispielsweise aus Sojabohnen, Sonnenblumen und Kokosnuss, ein.

Bei synthetischen oberflächenaktiven Substanzen, die üblicherweise als Aktuatoren verwendet werden, handelt es sich unter anderem um Polyoxyethylen-Kondensate mit Alkoholen, Alkylphenolen oder Alkylaminen, welche HLB-Werte im Bereich von 8 bis 13 aufweisen. In diesem Sinne nennt die WO 00/42847 beispielsweise den Einsatz bestimmter linearer Alkoholalkoxylate, um die Wirksamkeit agrotechnischer Biozidformulierungen zu steigern. Die WO 02/15697 beschreibt ebenfalls die Verwendung von Alkoholalkoxylaten als Adjuvans bei der Formulierung von Triazolpyrimidinen.

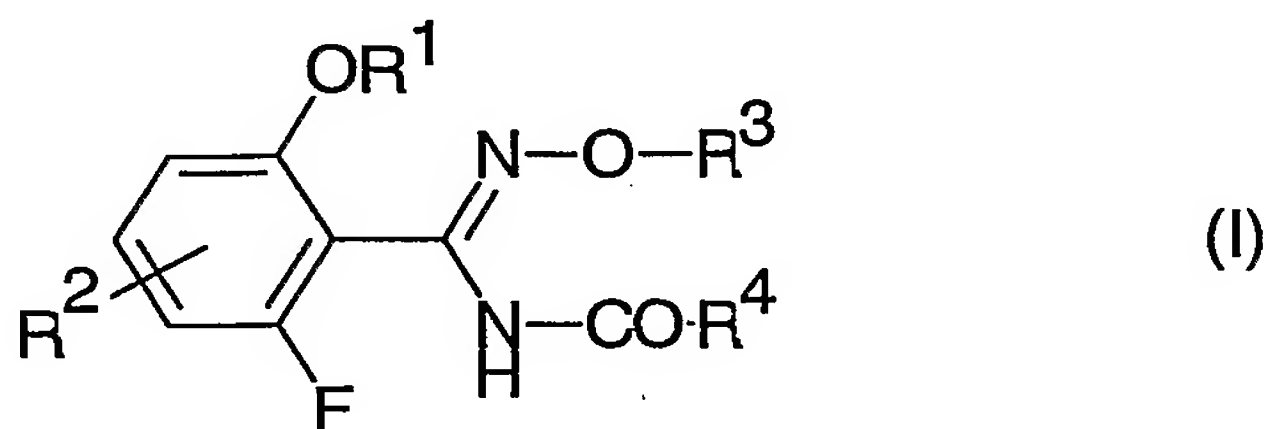
14.08.2003; tw/mm

3

Aufgabe war es, die Wirksamkeit besagter Benzamidoxim-Derivate bei ihrer Anwendung zu verbessern.

5 Es wurde gefunden, dass alkoxylierte Alkohole eine besonders gute adjuvante Wirkung bei der Anwendung der Benzamidoxim-Derivate entfalten.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von alkoxylierten Alkoholen (Alkoholalkoxylaten) als Adjuvans zur Verbesserung der fungiziden Wirkung von Benzamidoxim-Derivaten der Formel (I)



20 wobei die Substituenten die folgenden Bedeutungen haben:

R¹ Difluormethyl oder Trifluormethyl;

25 R² Wasserstoff oder Fluor;

R³ C₁-C₄-Alkyl, welches durch Cyano substituiert sein kann, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Alkynyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₄-Alkyl;

30 R⁴ Phenyl-C₁-C₆-alkyl, welches am Phenylring einen oder mehrere unter Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₄-Halogenalkoxy ausgewählte Substituenten tragen kann, oder
35 Thienyl-C₁-C₄-alkyl, welches am Thienylring einen oder mehrere unter Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₄-Halogenalkoxy ausgewählte Substituenten tragen kann, oder
40 Pyrazol-C₁-C₄-alkyl, welches am Pyrazolring einen oder mehrere unter Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy ausgewählte Substituenten tragen kann.

45 Zumindest ein Teil der zu verwendenden Alkoholalkoxylate ist an sich bekannt. Beispielsweise beschreiben die WO 01/77276 sowie die US 6,057,284 bzw. EP 0 906 150 geeignete Alkoholalkoxylate.

4

Auf die Beschreibung dieser Alkoholalkoxylate in diesen Druckschriften wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen, womit die darin offenbarten Alkoholalkoxylate selbst und auch deren Herstellung Teil der vorliegenden Offenbarung sind.

5

Der Alkoholteil der erfindungsgemäß zu verwendenden Alkoholalkoxylate basiert in der Regel auf an sich bekannten Alkoholen oder Alkoholgemischen mit 5 bis 30, vorzugsweise 8 bis 20 und insbesondere 9 bis 15 Kohlenstoffatomen. Hier sind insbesondere Fettalkohole mit etwa 8 bis 20 Kohlenstoffatomen zu nennen. Viele dieser Fettalkohole werden bekanntermaßen zur Herstellung von nichtionischen und anionischen Tensiden eingesetzt, wozu die Alkohole einer entsprechenden Funktionalisierung, z.B. durch Alkoxylierung oder Glykosidierung, unterworfen werden.

15

Der Alkoholteil der zu verwendenden Alkoxylate kann geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein. Ist er linear, so sind insbesondere Alkohole mit 14 bis 20, beispielsweise mit 16-18 Kohlenstoffatomen zu nennen. Ist er verzweigt, so weist einer besonderen Ausführungsform zufolge die Hauptkette des Alkoholteils in der Regel 1 bis 4 Verzweigungen auf, wobei auch Alkohole mit höherem oder niedrigerem Verzweigungsgrad im Gemisch mit weiteren Alkoholalkoxylaten verwendet werden können, solange die mittlere Zahl der Verzweigungen des Gemisches im angegebenen Bereich liegt.

20

25

Der Alkoholteil der zu verwendenden Alkoxylate kann gesättigt oder ungesättigt sein. Ist er ungesättigt, so weist er einer besonderen Ausführungsform zufolge eine Doppelbindung auf.

30

Im Allgemeinen weisen die Verzweigungen unabhängig voneinander 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6 und insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome auf. Besondere Verzweigungen sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- oder iso-Propyl-Gruppen.

35

Geeignete Alkohole und insbesondere Fettalkohole sind sowohl aus nativen Quellen, z.B. durch Gewinnung und erforderlichen- bzw. gewünschtenfalls durch Hydrolyse, Umesterung und/oder Hydrierung von Glyceriden und Fettsäuren, als auch auf synthetischem Weg, z. B. durch Aufbau aus Edukten mit einer geringeren Zahl an Kohlenstoffatomen erhältlich. So erhält man z. B. nach dem SHOP-Prozess (Shell Higher Olefine Process) ausgehend von Ethen Olefinfraktionen mit einer für die Weiterverarbeitung zu Tensiden geeigneten Kohlenstoffanzahl. Die Funktionalisierung der Olefine zu den entsprechenden Alkoholen erfolgt dabei z. B. durch Hydrofor-

40

45

5

mylierung und Hydrierung.

Olefine mit einer zur Weiterverarbeitung zu geeigneten Alkoholen geeigneten Kohlenstoffzahl können auch durch Oligomerisation von
5 C₃-C₆-Alkenen, wie insbesondere Propen oder Buten oder Gemischen davon, erhalten werden.

Weiterhin können niedere Olefine mittels heterogener saurer Katalysatoren, z. B. geträgerter Phosphorsäure, oligomerisiert und
10 anschließend zu Alkoholen funktionalisiert werden.

Eine allgemeine Synthesemöglichkeit zur Herstellung verzweigter Alkohole ist z.B. die Umsetzung von Aldehyden oder Ketonen mit Grignard-Reagenzien (Grignard-Synthese). Anstelle von Grignard-Reagenzien können auch Aryl- oder Alkyl-Lithiumverbindungen eingesetzt werden, die sich durch ein höheres Reaktionsvermögen auszeichnen. Des weiteren können die verzweigten Alkohole durch Aldolkondensation erhalten werden, wobei die Reaktionsbedingungen dem Fachmann bekannt sind.
20

Die Alkoxylierung ergibt sich aus der Umsetzung mit geeigneten Alkylenoxiden, die in der Regel 2 bis 15 und vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen. Zu nennen sind hier insbesondere
25 Ethylenoxid (EO), Propylenoxid (PO), Butylenoxid (BO), Pentylenoxid (PeO) und Hexylenoxid (HO).

Ein Typ zu verwendender Alkoholalkoxylate basiert auf einer Alkylenoxid-Art.
30

Ein weiterer Typ zu verwendener Alkoholalkoxylate basiert auf wenigstens zwei verschiedenen Alkylenoxid-Arten. Dabei ist es bevorzugt, mehrere Alkylenoxid-Einheiten einer Art als Block anzuordnen, so dass sich wenigstens zwei unterschiedliche Alkylenoxid-Blöcke ergeben, die jeweils aus mehreren Einheiten gleicher Alkylenoxide gebildet werden. Sofern derartige Blockalkoxylate verwendet werden, ist es bevorzugt, dass sich der Alkylenoxid-Teil aus 3 und insbesondere aus 2 Blöcken zusammensetzt.
35

Einem Aspekt zufolge ist es bevorzugt, dass die erfindungsgemäß zu verwendenden Alkoholalkoxylate ethoxyliert sind bzw. wenigstens einen Ethylenoxid-Block aufweisen. Einem weiteren Aspekt zufolge werden Ethylenoxid-Blöcke insbesondere mit Propylenoxid- oder Pentylenoxid-Blöcken kombiniert.
40
45

6

In Abhängigkeit von den für die Umsetzung gewählten Einsatzmengen an Alkylenoxid(en) sowie den Reaktionsbedingungen ergibt sich der jeweilige Alkoxylierungsgrad. Hierbei handelt es sich in der Regel um einen statistischen Mittelwert, da die Anzahl von Alkylen-
5 oxid-Einheiten der aus der Umsetzung resultierenden Alkoholalkoxy-
xylate variiert.

Der Alkoxylierungsgrad, d.h. die mittlere Kettenlänge der Poly-
etherketten erfindungsgemäß zu verwendender Alkoholalkoxy-
10 late kann durch das Molmengenverhältnis von Alkohol zu Alkylenoxid be-
stimmt werden. Bevorzugt sind Alkoholalkoxy-
late mit etwa 1 bis 100, bevorzugt etwa 2 bis 15, insbesondere 3 bis 12, vor allem 4
bis 12 und besonders 5 bis 12 Alkylenoxid-einheiten.

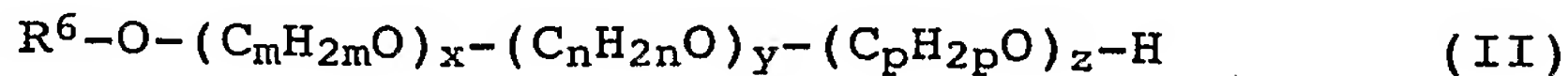
15 Die Umsetzung der Alkohole bzw. Alkoholgemische mit dem/den Alky-
lenoxid(en) erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfah-
ren und in dafür üblichen Apparaturen.

20 Die Alkoxylierung kann durch starke Basen, wie Alkalihydroxide
und Erdalkalihydroxide, Brönstedsäuren oder Lewissäuren, wie
AlCl₃, BF₃ etc. katalysiert werden. Für eng verteilte Alkoholox-
y-
late können Katalysatoren wie Hydrotalcit oder DMC verwendet wer-
den.

25 Die Alkoxylierung erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen im Be-
reich von etwa 80 bis 250 °C, bevorzugt etwa 100 bis 220 °C. Der
Druck liegt vorzugsweise zwischen Umgebungsdruck und 600 bar. Ge-
wünschtenfalls kann das Alkylenoxid eine Inertgasbeimischung,
30 z. B. von etwa 5 bis 60 %, enthalten.

Demnach sind die zu verwendenden alkoxylierten Alkohole insbeson-
dere ausgewählt unter Alkoholalkoxylaten der Formel (II)

35



worin

40 R⁶ für C₅-C₃₀-Alkyl oder C₅-C₃₀-Alkenyl steht;

m, n, p unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 2 bis 16,
vorzugsweise für 2, 3, 4 oder 5 stehen;

45 x, y, z unabhängig voneinander für eine Zahl von 0 bis 100 ste-
hen; und

7

x+y+z einem Wert von 1 bis 100 entspricht,

sowie den unter Berücksichtigung obiger Ausführungen sich ergebenden Ausgestaltungen dieser Alkoholalkoxylate der Formel (II).

5

Gemäß einer besonderen Ausführungsform werden Alkoholalkoxylate der Formel (II) verwendet, worin $m = 2$ und der Wert von x größer als Null ist. Hierbei handelt es sich um Alkoholalkoxylate vom EO-Typ, zu denen vor allem Alkoholethoxylate ($m = 2$; $x > \text{Null}$; $y, z = \text{Null}$) und Alkoholalkoxylate mit einem an den Alkoholteil gebundenen EO-Block gehören ($m = 2$; $x > \text{Null}$; y und/oder $z > \text{Null}$). Von den Alkoholalkoxylaten mit einem an den Alkoholteil gebundenen EO-Block sind vor allem EO-PO-Blockalkoxylate ($m = 2$; $x > \text{Null}$; $y > \text{Null}$; $n = 3$; $z = 0$), EO-PeO-Blockalkoxylate ($m = 2$; $x > \text{Null}$; $y > \text{Null}$; $n = 5$; $z = 0$) und EO-PO-EO-Blockalkoxylate ($m, p = 2$; $x, z > \text{Null}$; $y > \text{Null}$; $n = 3$) zu nennen.

15

Bevorzugt sind EO-PO-Blockalkoxylate, bei denen das Verhältnis von EO zu PO (x zu y) 1:1 bis 4:1 und insbesondere 1,5:1 bis 3:1 beträgt. Dabei beträgt der Ethoxylierungsgrad (Wert von x) in der Regel 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 und insbesondere 4 bis 10, der Propoxylierungsgrad (Wert von y) in der Regel 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 2 bis 5. Der Gesamtalkoxylierungsgrad, d.h. die Summe aus EO- und PO-Einheiten beträgt in der Regel 2 bis 40, vorzugsweise 3 bis 25 und insbesondere 6 bis 15.

20

25

Weiterhin bevorzugt sind EO-PeO-Blockalkoxylate, bei denen das Verhältnis von EO zu PeO (x zu y) 2 : 1 bis 25 : 1 und insbesondere 4 : 1 bis 15 : 1 beträgt. Dabei beträgt der Ethoxylierungsgrad (Wert von x) in der Regel 1 bis 50, vorzugsweise 4 bis 25 und insbesondere 6 bis 15, der Pentoxylierungsgrad (Wert von y) in der Regel 0,5 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 4 und insbesondere 0,5 bis 2. Der Gesamtalkoxylierungsgrad, d.h. die Summe aus EO- und PeO-Einheiten beträgt in der Regel 1,5 bis 70, vorzugsweise 4,5 bis 29 und insbesondere 6,5 bis 17.

30

35

Gemäß einer weiteren besonderen Ausführungsform werden Alkoholalkoxylate der Formel (II) verwendet, worin $n = 2$, die Werte von x und y beide größer als Null und $z = 0$ sind. Auch hierbei handelt es sich um Alkoholalkoxylate vom EO-Typ, bei denen der EO-Block allerdings terminal gebunden ist. Zu diesen gehören vor allem PO-EO-Blockalkoxylate ($n = 2$; $x > \text{Null}$; $y > \text{Null}$; $m = 3$; $z = 0$) und PeO-EO-Blockalkoxylate ($n = 2$; $x > \text{Null}$; $y > \text{Null}$; $m = 5$; $z = 0$).

40

45

8

Bevorzugt sind PO-EO-Blockalkoxylate, bei denen das Verhältnis von PO zu EO (x zu y) 1:10 bis 3:1 und insbesondere 1,5:1 bis 1:6 beträgt. Dabei beträgt der Ethoxylierungsgrad (Wert von y) in der Regel 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 und insbesondere 4 bis 10, der Propoxylierungsgrad (Wert von x) in der Regel 0,5 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 6 und insbesondere 1 bis 4. Der Gesamtalkoxylierungsgrad, d.h. die Summe aus EO- und PO-Einheiten beträgt in der Regel 1,5 bis 30, vorzugsweise 2,5 bis 21 und insbesondere 5 bis 14.

10

Weiterhin bevorzugt sind PeO-EO-Blockalkoxylate, bei denen das Verhältnis von PeO zu EO (x zu y) 1 : 50 bis 1 : 3 und insbesondere 1 : 25 bis 1 : 5 beträgt. Dabei beträgt der Pentoxylierungsgrad (Wert von x) in der Regel 0,5 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 4 und insbesondere 0,5 bis 2, der Ethoxylierungsgrad (Wert von y) in der Regel 3 bis 50, vorzugsweise 4 bis 25 und insbesondere 5 bis 15. Der Gesamtalkoxylierungsgrad, d.h. die Summe aus EO- und PeO-Einheiten beträgt in der Regel 3,5 bis 70, vorzugsweise 4,5 bis 45 und insbesondere 5,5 bis 17.

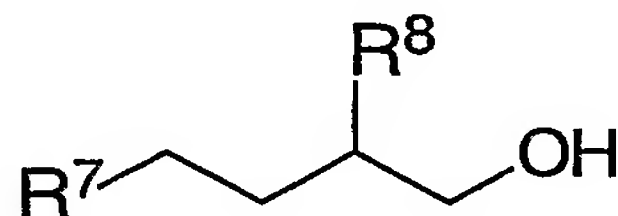
20

Gemäß einer weiteren besonderen Ausführungsform werden Alkoholalkoxylate der Formel (II) verwendet, worin die Werte von x, y und z allesamt größer als Null sind. Zu diesen gehören vor allem PeO-EO-PO-Blockalkoxylate (m = 5; x > Null; n = 2; y > Null; m = 3; z > Null).

25

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform basieren die erfindungsgemäß zu verwendenden Alkoholalkoxylate auf primären, α -verzweigten Alkoholen der Formel (III),

30



35

worin

R⁷, R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₂₆-Alkyl stehen.

40

Vorzugsweise stehen R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für C₁-C₆-Alkyl und insbesondere für C₂-C₄-Alkyl.

Ganz besonders bevorzugt sind Alkoholalkoxylate auf Basis von 2-Propylheptanol. Hierzu gehören insbesondere Alkoholalkoxylate der Formel (II), worin R für einen 2-Propylheptyl-Rest steht,

45

d.h. R^7 und R^8 in Formel (III) bedeuten jeweils n-Propyl.

Derartige Alkohole werden auch als Guerbet-Alkohole bezeichnet. Diese können beispielsweise durch Dimerisierung entsprechender primärer Alkohole (z.B. $R^{7,8}$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) bei erhöhter Temperatur, beispielsweise 180 bis 300 °C, in Gegenwart eines alkalischen Kondensationsmittels, wie Kaliumhydroxid, erhalten werden.

- 10 Im Rahmen dieser bevorzugten Ausführungsform auf Basis von Guerbet-Alkoholen kommen vor allem Alkoxyate vom EO-Typ zur Anwendung. Insbesondere bevorzugt sind Ethoxyate, deren Ethoxylierungsgrad 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 20 und insbesondere etwa 3 bis 10 beträgt. Hiervon sind vor allem die entsprechend ethoxylierten 2-Propylheptanole zu nennen.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform basieren die zu verwendenden Alkoholalkoxyate auf C_{13} -Oxoalkoholen.

- 20 Der Begriff " C_{13} -Oxoalkohol" bezeichnet in der Regel ein Alkoholgemisch, dessen Hauptkomponente aus wenigstens einem verzweigten C_{13} -Alkohol (Isotridecanol) gebildet wird. Zu derartigen C_{13} -Alkoholen gehören insbesondere Tetramethylnonanole, beispielsweise 2,4,6,8-Tetramethyl-1-nanol oder 3,4,6,8-Tetramethyl-1-nanol sowie ferner Ethyldimethylnonanole wie 5-Ethyl-4,7-dimethyl-1-nanol.

30 Geeignete C_{13} -Alkoholgemische sind allgemein erhältlich durch Hydrierung von hydroformyliertem Trimerbuten. Insbesondere kann man

- a) Butene zwecks Oligomerisierung mit einem geeigneten Katalysator in Kontakt bringen,
- 35 b) aus dem Reaktionsgemisch eine C_{12} -Olefinfraktion isolieren,
- c) die C_{12} -Olefinfraktion durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines geeigneten Katalysators hydroformylieren und
- 40 d) hydrieren.

Vorteilhafte C_{13} -Alkoholgemische sind im Wesentlichen halogenfrei, d. h. sie enthalten weniger als 3 Gew.-ppm, insbesondere weniger als 1 Gew.-ppm, Halogen, insbesondere Chlor.

10

Die Butentrimerisierung kann mittels homogener oder heterogener Katalyse erfolgen.

Beim DIMERSOL-Prozess (vergleiche Revue de l'Institut Français du
5 Petrole, Vol. 37, No. 5, Sept./Okt. 1982, S. 639ff) werden Butene
in homogener Phase in Gegenwart eines Katalysatorsystems aus ei-
nem Übergangsmetallderivat und einer metallorganischen Verbindung
oligomerisiert. Typische Katalysatorsysteme sind Ni(O)-Komplexe
in Verbindung mit Lewis-Säuren wie AlCl_3 , BF_3 , SbF_5 usw. oder
10 Ni(II)-Komplexe in Verbindung mit Alkylaluminiumhalogeniden.

Alternativ können Butene in an sich bekannter Weise an einem Nik-
kel enthaltenden heterogenen Katalysator oligomerisiert werden
(Verfahrensschritt a). In Abhängigkeit von den gewählten Verfah-
15 rensbedingungen werden unterschiedliche relative Mengen an Buten-
Dimeren, -Trimeren und höheren Oligomeren erhalten. Für die vor-
liegenden Zwecke werden die Buten-Trimere, d. h. C_{12} -Olefine, wei-
ter verarbeitet. Im Hinblick auf den gewünschten Verzweigungsgrad
des nach Hydroformylierung/Hydrierung erhaltenen C_{13} -Alkoholgemi-
20 sches kann der Gehalt an iso-Butenen gewählt werden. Relativ nie-
drige Verzweigungsgrade erfordern einen relativ niedrigen iso-Bu-
ten-Gehalt und umgekehrt. Soll die C_{12} -Olefinfraktion beispiels-
weise einen ISO-Index von etwa 1,9 bis 2,3 aufweisen, ist es
zweckmäßig, die eingesetzten Butene überwiegend linear zu wählen,
25 d. h. der in der Regel eingesetzte Kohlenwasserstoffstrom sollte
weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf die Butenfraktion, iso-Buten
enthalten. Die Butene können eine Beimischung gesättigter C_4 -Koh-
lenwasserstoffe enthalten, die als Verdünnungsmittel bei der Oli-
gomerisierung wirken.

30 Die verwendbaren heterogenen, Nickel enthaltenden Katalysatoren
können unterschiedliche Strukturen aufweisen, wobei Nickeloxid
enthaltende Katalysatoren bevorzugt sind. Es kommen an sich be-
kannte Katalysatoren in Betracht, wie sie in C. T. O'Connor
35 et al., Catalysis Today, Bd. 6 (1990), S. 336-338 beschrieben
sind.

Der Kohlenwasserstoffstrom (vorzugsweise C_4) enthält in der Regel
40 50 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-%, Butene und 0
bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, Butane. Die Buten-
fraktion umfasst weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als
3 Gew.-% Isobuten, bezogen auf die Butenfraktion. Die Butenfrak-
tion weist im Allgemeinen folgende Zusammensetzung auf (jeweils
45 bezogen auf die Butenfraktion):

1-Buten

1 bis 50 Gew.-%

11

cis-2-Buten	1 bis 50 Gew.-%
trans-2-Buten	1 bis 99 Gew.-%
iso-Buten	1 bis 5 Gew.-%

- 5 Als besonders bevorzugter Einsatzstoff wird das sogenannte Raffinat II verwendet, bei dem es sich um einen iso-Butenen-abgereicherten C₄-Schnitt aus einer FCC-Anlage oder einem Steamcracker handelt.
- 10 Aus dem Reaktionsaustrag der Oligomerisierungsreaktion wird in einem oder mehreren Trennschritten eine C₁₂-Olefinfraktion isoliert (Verfahrensschritt b). Geeignete Trennvorrichtungen sind die üblichen, dem Fachmann bekannten Apparaturen. Dazu zählen z. B. Destillationskolonnen, wie Bodenkolonnen, die gewünschtenfalls mit Glocken, Siebplatten, Siebböden, Ventilen, Seitenabzügen usw. ausgerüstet sein können, Verdampfer, wie Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer, Wischblattverdampfer, Sambay-Verdampfer usw. und Kombinationen davon. Bevorzugt erfolgt die Isolierung der C₁₂-Olefinfraktion durch fraktionierte Destillation.
- 20 Der ISO-Index der C₁₂-Olefinfraktion, der die mittlere Zahl der Verzweigungen angibt, beträgt in der Regel 1 bis 4, vorzugsweise 1,9 bis 2,3, insbesondere 2,0 bis 2,3. Der ISO-Index kann z. B. ermittelt werden, indem eine Probe der C₁₂-Olefinfraktion zu den
- 25 Dodecanen hydriert wird und im ¹H-NMR-Spektrum anhand der den Methylgruppen zuzuordnenden Signalfläche und der den Gesamtprotonen zuzuordnenden Signalfläche die mittlere Anzahl der Methylgruppen bestimmt wird. Der ISO-Index ergibt sich als mittlere Zahl der Methylgruppen abzüglich zwei.
- 30 Zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Alkoholgemisches wird die isolierte C₁₂-Olefinfraktion zu C₁₃-Aldehyden hydroformyliert (Verfahrensschritt c) und anschließend zu C₁₃-Alkoholen hydriert (Verfahrensschritt d). Dabei kann die Herstellung der Alkoholgemische einstufig oder in zwei separaten Reaktionsschritten erfolgen.
- 35 Eine Übersicht über Hydroformylierungsverfahren und geeignete Katalysatoren findet sich in Beller et al., Journal of Molecular Catalysis A 104 (1995), S. 17-85.
- 40 Bevorzugt erfolgt die Hydroformylierung in Gegenwart eines Kobalt-Hydroformylierungskatalysators. Die Menge des Hydroformylierungskatalysators beträgt im Allgemeinen 0,001 bis 0,5 Gew.-%, gerechnet als Kobaltmetall, bezogen auf die Menge der zu hydroformylierenden Olefine. Die Reaktionstemperatur liegt im Allge-
- 45

12

meinen im Bereich von etwa 100 bis 250 °C, bevorzugt 150 bis 210 °C. Die Reaktion kann bei einem erhöhten Druck von etwa 10 bis 650 bar durchgeführt werden. Es ist bevorzugt, dass die Hydroformylierung in Gegenwart von Wasser erfolgt; sie kann allerdings
5 auch in Abwesenheit von Wasser durchgeführt werden.

Kohlenmonoxid und Wasserstoff werden üblicherweise in Form eines Gemisches, dem sogenannten Synthesegas, eingesetzt. Die Zusammensetzung des eingesetzten Synthesegases kann in weiten Bereich
10 variieren. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel etwa 2,5:1 bis 1:2,5. Ein bevorzugtes Verhältnis liegt bei etwa 1:1,5.

Der homogen im Reaktionsmedium gelöste Kobaltkatalysator kann vom
15 Hydroformylierungsprodukt geeigneterweise abgetrennt werden, indem der Reaktionsaustrag der Hydroformylierung in Gegenwart einer sauren wässrigen Lösung mit Sauerstoff oder Luft behandelt wird. Dabei wird der Kobaltkatalysator unter Bildung von Kobalt(II)-salzen oxidativ zerstört. Die Kobalt(II)-salze sind was-
20 serlöslich und werden in die wässrige Phase extrahiert, die abgetrennt und in das Hydroformylierungsverfahren zurückgeführt werden kann.

Die bei der Hydroformylierung erhaltenen rohen Aldehyde bzw. Aldehyd/Alkohol-Gemische können vor der Hydrierung gewünschtenfalls
25 nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren isoliert und gegebenenfalls gereinigt werden.

Zur Hydrierung werden die bei der Hydroformylierung erhaltenen Reaktionsgemische mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators umgesetzt.
30

Geeignete Hydrierkatalysatoren sind im Allgemeinen Übergangsmetalle, wie z. B. Cr, Mo, W, Fe, Rh, Co, Ni, Pd, Pt, Ru usw. oder
35 deren Mischungen, die zur Erhöhung der Aktivität und Stabilität auf Trägern, wie z. B. Aktivkohle, Aluminiumoxid, Kieselgur usw. aufgebracht werden können. Zur Erhöhung der katalytischen Aktivität können Fe, Co und bevorzugt Ni, auch in Form der Raney-Katalysatoren als Metallschwamm mit einer sehr großen Oberfläche
40 verwendet werden. Bevorzugt wird für die Herstellung der erfindungsgemäßen Tensidalkohole ein Co/Mo-Katalysator eingesetzt. Die Hydrierung der Oxo-Aldehyde erfolgt in Abhängigkeit von der Aktivität des Katalysators vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen und
45 erhöhtem Druck. Vorzugsweise liegt die Hydriertemperatur bei etwa 80 bis 250 °C, bevorzugt liegt der Druck bei etwa 50 bis 350 bar.

13

Weitere geeignete C₁₃-Alkoholgemische sind dadurch erhältlich, dass man

- a) ein C₄-Olefin-Gemisch der Metathese unterwirft,
- 5 b) aus dem Metathesegemisch Olefine mit 6 C-Atomen abtrennt,
- c) die abgetrennten Olefine einzeln oder im Gemisch einer Dimerisierung zu Olefingemischen mit 12 C-Atomen unterzieht, und
- d) das erhaltene Olefingemisch, gegebenenfalls nach einer Fraktionierung, der Derivatisierung zu einem Gemisch von C₁₃-Oxo-
- 10 alkoholen unterwirft.

Die Grundzüge der im Verfahrensschritt a) eingesetzten Metathese sind beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Band A18, S.235/236 beschrieben worden. Weitere

15 Informationen zur Durchführung des Verfahrens können beispielsweise K.J. Ivin, "Olefin Metathesis, Academic Press, London, (1983); Houben-Weyl, E18, 1163-1223; R.L. Banks, Discovery and Development of Olefin Disproportionation, CHEMTECH (1986), February, 112-117, entnommen werden.

20

Bei der Anwendung der Metathese auf die in den C₄-Olefin-Strömen enthaltenen Hauptbestandteile Buten-1 und Buten-2 werden in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren Olefine mit 5 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise mit 5 bis 8 C-Atomen, insbesondere aber Penten-2 und Hexen-3 gebildet.

25

Geeignete Katalysatoren sind vorzugsweise Molybdän-, Wolfram- oder Rhenium-Verbindungen. Es ist besonders zweckmäßig, die Reaktion heterogenkatalysiert auszuführen, wobei die katalytisch

30 wirksamen Metalle insbesondere in Verbindung mit Trägern aus Al₂O₃ oder SiO₂ eingesetzt werden. Beispiele für derartige Katalysatoren sind MoO₃ oder WO₃ auf SiO₂, oder Re₂O₇ auf Al₂O₃.

Besonders günstig ist es, die Metathese in Gegenwart eines Rheniumkatalysators auszuführen, da in diesem Fall besonders milde Reaktionsbedingungen möglich sind. So kann die Metathese in diesem Fall bei einer Temperatur von 0 bis 50 °C und bei niedrigen Drücken von ca. 0,1 bis 0,2 MPa ausgeführt werden.

35

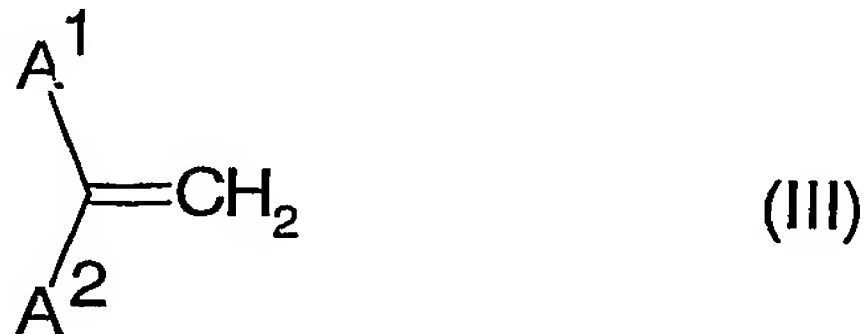
40

Bei der Dimerisierung der im Metatheseschritt erhaltenen Olefine oder Olefingemische erhält man Dimerisierungsprodukte, die im Hinblick auf die weitere Verarbeitung auf Tensidalkohole besonders günstige Komponenten und eine besonders vorteilhafte Zusammensetzungen aufweisen, wenn man einen Dimerisierungskatalysator einsetzt, der wenigstens ein Element der VIII. Nebengruppe des

45

14

periodischen Systems enthält, und man die Katalysatorzusammensetzung und die Reaktionsbedingungen so wählt, dass ein Dimerengemisch erhalten wird, welches weniger als 10 Gew.-% von Verbindungen enthält, die ein Strukturelement der Formel III (Vinylidengruppe)



worin A^1 und A^2 aliphatische Kohlenwasserstoffreste sind, aufweisen.

15 Vorzugsweise werden für die Dimerisierung die in dem Metathesierungsprodukt enthaltenen internen, linearen Pentene und Hexene eingesetzt. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von 3-Hexen.

20 Die Dimerisierung kann homogenkatalysiert oder heterogenkatalysiert durchgeführt werden. Bevorzugt ist die heterogene Verfahrensweise, da hierbei einerseits die Katalysatorabtrennung vereinfacht und das Verfahren damit wirtschaftlicher ist, zum anderen werden keine umweltschädlichen Abwässer erzeugt, wie sie gewöhnlich bei der Abtrennung gelöster Katalysatoren, zum Beispiel
25 durch Hydrolyse, anfallen. Ein weiterer Vorteil des heterogenen Verfahrens besteht darin, dass das Dimerisierungsprodukt keine Halogene, insbesondere Chlor oder Fluor, enthält. Homogen lösliche Katalysatoren enthalten im Allgemeinen halogenidhaltige Liganden oder sie werden in Kombination mit halogenhaltigen Cokatalysatoren eingesetzt. Aus solchen Katalysatorsystemen kann Halogen in die Dimerisierungsprodukte eingebaut werden, was sowohl die Produktqualität als auch die Weiterverarbeitung, insbesondere die Hydroformylierung zu Tensidalkoholen erheblich beeinträchtigt.

35 Zur heterogenen Katalyse werden zweckmäßigerweise Kombinationen von Oxiden von Metallen der VIII. Nebengruppe mit Aluminiumoxid auf Trägermaterialien aus Silizium- und Titanoxiden wie sie beispielsweise aus der DE-A-43 39 713 bekannt sind, eingesetzt. Der heterogene Katalysator kann im Festbett - dann vorzugsweise in grobkörniger Form als 1 bis 1,5 mm-Splitt - oder suspendiert (Partikelgröße 0.05 bis 0,5 mm) eingesetzt werden. Die Dimerisierung wird bei heterogener Durchführung zweckmäßigerweise bei Temperaturen von 80 bis 200 °C, vorzugsweise von 100 bis 180 °C, unter dem bei der Reaktionstemperatur herrschenden Druck, gegebenenfalls auch unter einem Schutzgasüberdruck, im geschlossenen

15

System ausgeführt. Zur Erzielung optimaler Umsätze wird das Reaktionsgemisch mehrfach im Kreis geführt, wobei kontinuierlich ein bestimmter Anteil des zirkulierenden Produkts ausgeschleust und durch Ausgangsmaterial ersetzt wird.

5

Bei der Dimerisierung werden Mischungen einfach ungesättigter Kohlenwasserstoffe erhalten, deren Komponenten überwiegend die doppelte Kettenlänge haben wie die Ausgangs-Olefine.

10

Die Dimerisierungskatalysatoren und die Reaktionsbedingungen werden im Rahmen der obigen Angaben zweckmäßigerweise so gewählt, dass mindestens 80 % der Komponenten des Dimerisierungsgemisches im Bereich von $1/4$ bis $3/4$, vorzugsweise von $1/3$ bis $2/3$, der

15

Kettenlänge ihrer Hauptkette eine Verzweigung, oder zwei Verzweigungen an benachbarten C-Atomen, aufweisen.

Sehr charakteristisch für die so hergestellten Olefingemische ist ihr hoher Anteil - in der Regel über 75 %, insbesondere über 80 %

20

- von Komponenten mit Verzweigungen und der geringe Anteil - in der Regel unter 25, insbesondere unter 20 % - unverzweigter Olefine. Ein weiteres Charakteristikum ist, dass an den Verzweigungsstellen der Hauptkette überwiegend Gruppen mit $(y-4)$ und $(y-5)$ C-Atomen gebunden sind, wobei y die Kohlenstoffatom-Anzahl

25

des für die Dimerisierung eingesetzten Monomers ist. Der Wert $(y-5) = 0$ bedeutet, dass keine Seitenkette vorhanden ist.

Bei den so hergestellten C_{12} -Olefingemischen trägt die Hauptkette an den Verzweigungspunkten vorzugsweise Methyl- oder Ethylgruppen.

30

Die Stellung der Methyl- und Ethylgruppen an der Hauptkette ist ebenfalls charakteristisch: Bei Monosubstitution befinden sich

35

die Methyl- oder Ethylgruppen in der Position $P = (n/2) - m$ der Hauptkette, wobei n die Länge der Hauptkette und m die Kohlenstoffanzahl der Seitengruppen ist, bei Disubstitutionsprodukten befindet sich ein Substituent in der Position P , der andere am benachbarten C-Atom $P+1$. Die Anteile von Monosubstitutionsprodukten (Einfachverzweigung) am erfindungsgemäß hergestellten Olefingemisch liegen charakteristischerweise insgesamt im Bereich von 40 bis 75 Gew.-%, die Anteile an doppeltverzweigten Komponenten im Bereich von 5 bis 25 Gew.-%.

40

Es wurde ferner gefunden, dass die Dimerisierungsgemische dann besonders gut weiter zu derivatisieren sind, wenn die Lage der Doppelbindung bestimmte Anforderungen erfüllt. In diesen vorteil-

45

16

haften Olefingemischen ist die Lage der Doppelbindungen relativ zu den Verzweigungen dadurch charakterisiert, dass das Verhältnis der "aliphatischen" Wasserstoffatome zu "olefinischen" Wasserstoffatomen im Bereich $H_{\text{aliph.}} : H_{\text{olefin.}} = (2 \cdot n - 0,5) : 0,5$ bis $(2 \cdot n - 1,9) : 1,9$ liegt, wobei n die Kohlenstoffatom-Anzahl des bei der Dimerisierung erhaltenen Olefins ist.

(Als "aliphatische" Wasserstoffatome werden solche bezeichnet, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, die an keiner C=C-Doppelbindung (Pi-Bindung) beteiligt sind, als "olefinische" Wasserstoffatome solche, die an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, das eine Pi-Bindung betätigt.)

15 Besonders bevorzugt sind Dimerisierungsgemische, bei denen das Verhältnis

$H_{\text{aliph.}} : H_{\text{olefin.}} = (2 \cdot n - 1,0) : 1$ bis $(2 \cdot n - 1,6) : 1,6$ ist.

20 Die so hergestellten Olefingemische werden zunächst durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart von geeigneten, vorzugsweise kobalt- oder rhodiumhaltigen Katalysatoren zu Tensidalkoholen (Oxoalkoholen), verzweigten primären Alkoholen, hydroformyliert.

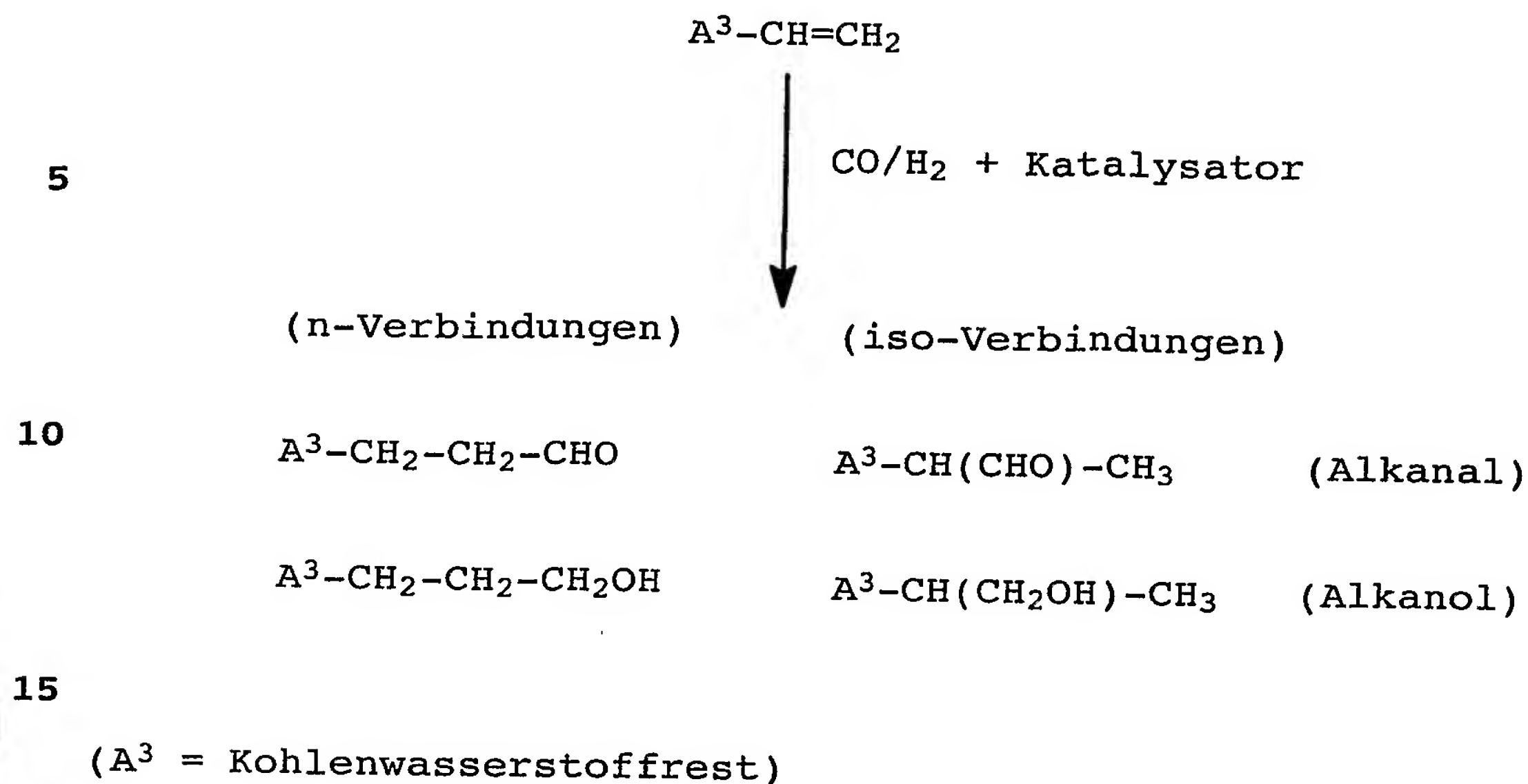
25 Eine gute Übersicht über das Verfahren der Hydroformylierung mit zahlreichen weiteren Literaturhinweisen findet sich beispielsweise in dem umfangreichen Aufsatz von Beller et al. in Journal of Molecular Catalysis, A104 (1995) 17-85 oder in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd.A5 (1986), Seite 217 ff.,
30 Seite 333, sowie die diesbezüglichen Literaturverweise.

Die dort gegebenen umfassenden Informationen ermöglichen es dem Fachmann, auch die erfindungsgemäßen verzweigten Olefine zu hydroformylieren. Bei dieser Reaktion wird CO und Wasserstoff an olefinische Doppelbindungen angelagert, wobei gemäß dem folgenden Reaktionsschema Mischungen aus Aldehyden und Alkanolen erhalten werden:

40

45

17



Das Molverhältnis von n- und iso-Verbindungen im Reaktionsgemisch liegt je nach den gewählten Verfahrensbedingungen der Hydroformylierung und dem eingesetzten Katalysator in der Regel im Bereich von 1:1 bis 20:1. Die Hydroformylierung wird normalerweise im Temperaturbereich von 90 bis 200°C und bei einem CO/H₂-Druck von 2,5 bis 35 MPa (25 bis 350 bar) ausgeführt. Das Mischungsverhältnis von Kohlenmonoxid zu Wasserstoff richtet sich danach, ob vorzugsweise Alkanale oder Alkanole erzeugt werden sollen. Man arbeitet zweckmäßigerweise im Bereich CO:H von 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 3:1 bis 1:3, wobei man zur Herstellung von Alkanalen den Bereich der niedrigen Wasserstoffpartialdrucke, zur Herstellung von Alkanolen den Bereich der hohen Wasserstoffpartialdrucke, z.B. CO:H₂ = 1:2, wählt.

Als Katalysatoren eignen sich vor allem Metallverbindungen der allgemeinen Formel $HM(CO)_4$ oder $M_2(CO)_8$, wobei M ein Metallatom, vorzugsweise ein Kobalt-, Rhodium- oder Rutheniumatom ist.

Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies der allgemeinen Formel $H_xM_y(CO)_zL_q$ gebildet, worin M für ein Metall der VIII. Nebengruppe, L für einen Liganden, der ein Phosphin, Phosphit, Amin, Pyridin oder jede andere Donorverbindung, auch in polymerer Form, sein kann, und q, x, y und z für ganze Zahlen, abhängig von der Wertigkeit und Art des Metalls sowie der Bindigkeit des Liganden L, stehen, wobei q auch 0 sein kann.

18

Bei dem Metall M handelt es sich vorzugsweise um Kobalt, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Platin, Osmium oder Iridium und insbesondere um Kobalt, Rhodium oder Ruthenium.

- 5 Geeignete Rhodiumverbindungen oder Komplexe sind z.B. Rhodium(II)- und Rhodium(III)-salze, wie Rhodium(III)-chlorid, Rhodium(III)-nitrat, Rhodium(III)-sulfat, Kalium-Rhodium-sulfat, Rhodium(II) bzw. Rhodium(III)-caboxylat, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-acetat, Rhodium(III)-oxid, Salze der Rhodium(III)-säure, wie z.B. Trisammonium-hexachlororhodat-(III). Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe wie Rhodiumbiscarbonyl-acetylacetonat, Acetylacetonato-bisethylen-Rhodium-(I). Vorzugsweise werden Rhodiumbiscarbonyl-acetylacetonat oder Rhodiumacetat eingesetzt.
- 10
- 15 Geeignete Kobaltverbindungen sind zum Beispiel Kobalt(II)-chlorid, Kobalt(II)-sulfat, Kobalt(II)-carbonat, Kobalt(II)-nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Kobaltcarbocylate wie Kobaltacetat, Kobaltethylhexanoat, Kobaltnaphthanoat, sowie der Kobaltcaprolactamat-Komplex. Auch hier können die Carbonylkomplexe des Kobalts wie Dikobaltoctocarbonyl, Tetrakobaltdodecacarbonyl und Hexakobalthexadecacarbonyl eingesetzt werden.
- 20

- Die genannten Verbindungen des Kobalts, Rhodiums und Rutheniums sind im Prinzip bekannt und in der Literatur hinreichend beschrieben, oder sie können vom Fachmann analog zu den bereits bekannten Verbindungen hergestellt werden.
- 25

- Die Hydroformylierung kann unter Zusatz von inerten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln oder ohne solchen Zusatz durchgeführt werden. Geeignete inerte Zusätze sind beispielsweise Aceton, Methyl-ethylketon, Cyclohexanon, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Methylenchlorid, Hexan, Petrolether, Acetonitril sowie die hochsiedenden Anteile aus der Hydroformylierung der Dimerisierungsprodukte.
- 30
- 35

- Sofern das erhaltene Hydroformylierungsprodukt einen zu hohen Aldehydgehalt aufweist, kann dieser auf einfache Weise durch eine Hydrierung, zum Beispiel mit Wasserstoff in Gegenwart von Raney-Nickel oder unter Verwendung anderer für Hydrierungsreaktionen bekannter, insbesondere Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel, Molybdän, Zirkon oder Titan enthaltender Katalysatoren, beseitigt werden. Dabei werden die Aldehydanteile weitgehend zu Alkanolen hydriert. Eine praktisch restlose Beseitigung von Aldehydanteilen im Reaktionsgemisch läßt sich gewünschtenfalls durch Nachhydrierung, beispielsweise unter besonders schonenden und ökonomischen Bedin-
- 40
- 45

gungen mit einem Alkaliborhydrid, erreichen.



Aus dem nach der Hydrierung erhaltenen Reaktionsgemisch kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Reinigungsverfahren, insbesondere durch fraktionierte Destillation, das erfindungsgemäße C₁₃-Alkoholgemisch rein gewonnen werden.

Erfindungsgemäße C₁₃-Alkoholgemische weisen in der Regel einen mittleren Verzweigungsgrad von 1 bis 4, vorzugsweise von 2,1 bis 2,5, insbesondere 2,2 bis 2,4 auf. Als Verzweigungsgrad ist die Zahl der Methylgruppen in einem Molekül des Alkohols abzüglich 1 definiert. Der mittlere Verzweigungsgrad ist der statistische Mittelwert der Verzweigungsgrade der Moleküle einer Probe. Die mittlere Zahl der Methylgruppen in den Molekülen einer Probe kann leicht ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt werden. Hierzu wird die den Methylprotonen entsprechende Signalfläche im ¹H-NMR-Spektrum einer Probe durch drei dividiert und zu der durch zwei dividierten Signalfläche der Methylenprotonen in der CH₂-OH-Gruppe ins Verhältnis gesetzt.

Im Rahmen dieser Ausführungsform auf Basis von C₁₃-Oxoalkoholen sind insbesondere diejenigen Alkoholalkoxylate bevorzugt, die entweder ethoxyliert oder Blockalkoxylate vom EO/PO-Typ sind.

Der Ethoxylierungsgrad der erfindungsgemäß zu verwendenden ethoxylierten C₁₃-Oxoalkohole beträgt in der Regel 1 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 und insbesondere 3 bis 10, vor allem 4 bis 10 und besonders 5 bis 10.

Die Alkoxylierungsgrade der erfindungsgemäß zu verwendenden EO/PO-Blockalkoxylate hängt von der Anordnung der Blöcke ab. Sind die PO-Blöcke terminal angeordnet, so beträgt das Verhältnis von EO-Einheiten zu PO-Einheiten in der Regel wenigstens 1, vorzugsweise 1:1 bis 4:1 und insbesondere 1,5:1 bis 3:1. Dabei beträgt der Ethoxylierungsgrad in der Regel 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 und insbesondere 4 bis 10, der Propoxylierungsgrad in der Regel 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 2 bis 5. Der Gesamtalkoxylierungsgrad, d.h. die Summe aus EO- und PO-Einheiten beträgt in der Regel 2 bis 40, vorzugsweise 3 bis 25 und insbesondere 6 bis 15. Sind die EO-Blöcke hingegen terminal angeordnet, so ist das Verhältnis von PO-Blöcken zu EO-Blöcken weniger kritisch und beträgt in der Regel 1:10 bis 3:1, vorzugsweise 1:1,5 bis 1:6. Dabei beträgt der Ethoxylierungsgrad in der Regel 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 und insbesondere 4 bis 10, der Propoxylierungsgrad in der Regel 0,5 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 6 und insbesondere 1 bis 4. Der Gesamtalkoxylierungsgrad beträgt

20

in der Regel 1,5 bis 30, vorzugsweise 2,5 bis 21 und insbesondere 5 bis 14.

5 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Alkoholalkoxylate auf Basis von C₁₀-Oxoalkoholen verwendet.

Der Begriff "C₁₀-Oxoalkohol" steht in Analogie zu dem bereits erläuterten Begriff "C₁₃-Oxoalkohol" für C₁₀-Alkoholgemische, dessen
10 Hauptkomponente aus wenigstens einem verzweigten C₁₀-Alkohol (Isodecanol) gebildet wird.

Geeignete C₁₀-Alkoholgemische sind allgemein erhältlich durch Hydrierung von hydroformyliertem Trimerpropen. Insbesondere kann
15 man

- a) Propene zwecks Oligomerisierung mit einem geeigneten Katalysator in Kontakt bringen,
- 20 b) aus dem Reaktionsgemisch eine C₉-Olefinfraktion isolieren,
- c) die C₉-Olefinfraktion durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines geeigneten Katalysators hydroformylieren und
- 25 d) hydrieren.

Besondere Ausführungsformen dieser Vorgehensweise ergeben sich in Analogie zu den oben für die Hydrierung von hydroformyliertem
30 Trimerbuten beschriebenen Ausgestaltungen.

Aus den vorstehenden Ausführungen folgt, dass insbesondere die erfindungsgemäß zu verwendenden C₁₃-Oxoalkohole bzw. C₁₀-Oxoalkohole auf Olefinen basieren, die bereits verzweigt sind. Mit anderen Worten, Verzweigungen sind nicht nur auf die Hydroformylierungsreaktion zurückzuführen, wie es bei der Hydroformylierung geradkettiger Olefine der Fall wäre. Deshalb ist der Verzweigungsgrad erfindungsgemäß zu verwendender Alkoxylate in der Regel
35 größer als 1.

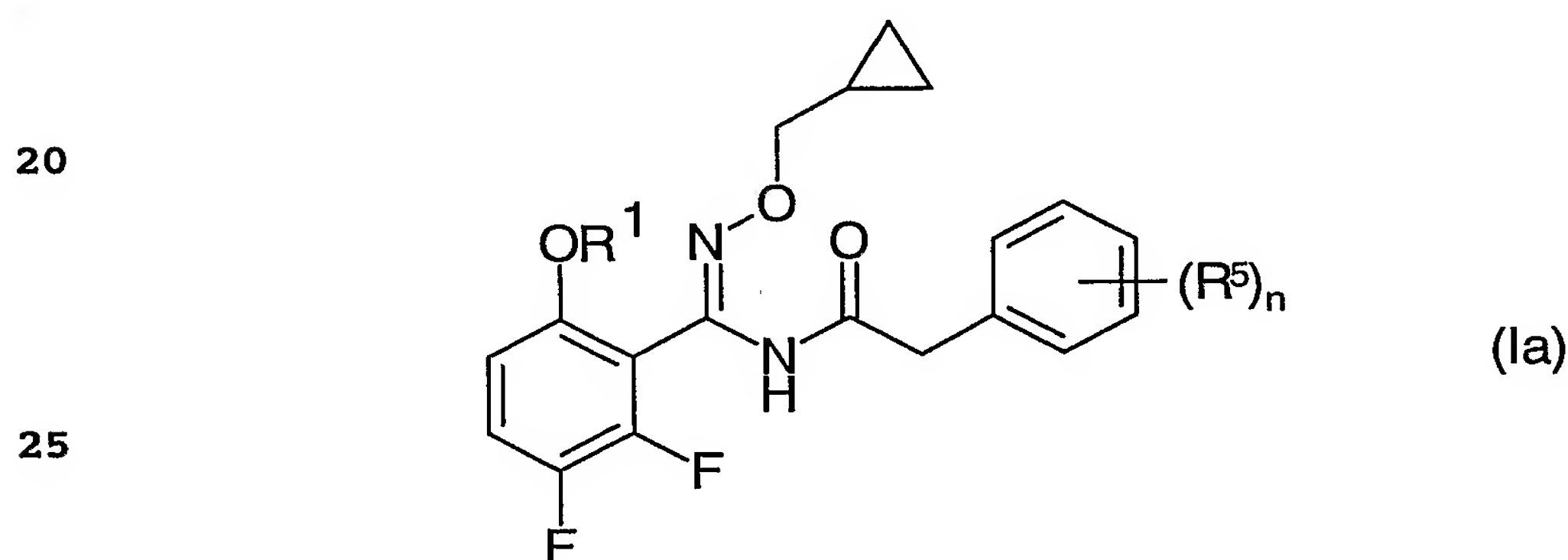
Die erfindungsgemäß zu verwendenden Alkoxylate weisen in der Regel einen relativ geringen Kontaktwinkel auf. Besonders bevorzugt sind Alkoxylate, deren Kontaktwinkel weniger als 120° und vorzugsweise weniger als 100° beträgt, wenn dieser anhand einer 2 Gew.-% Alkoxyolat enthaltenden, wässrigen Lösung auf einer Paraffinober-
45

21

fläche in an sich bekannter Art und Weise bestimmt wird.

Die oberflächenaktiven Eigenschaften der Alkoholalkoxylate hängen einem Aspekt zufolge von Art und Verteilung der Alkoholalkoxylat-Gruppierung ab. Die nach der Pendant Drop Methode bestimmbare Oberflächenspannung erfindungsgemäß zu verwendender Alkoholalkoxylate liegt vorzugsweise in einem Bereich von 25 bis 70 mN/m und insbesondere 28 bis 50 mN/m für eine 0,1 Gew.% Alkoholalkoxylat enthaltende Lösung, in einem Bereich von 25 bis 70 mN/m und insbesondere 28 bis 45 mN/m für eine 0,5 Gew.% Alkoholalkoxylat enthaltende Lösung. Erfindungsgemäß bevorzugt zu verwendende Alkoholalkoxylate qualifizieren daher als amphiphile Substanzen.

Besonders gut eignen sich obige Alkoholalkoxylate bei der Anwendung der Benzamidoxim-Derivate der Formel Ia



wobei

R¹ wie oben definiert ist;

R⁵ für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht; und

n 1, 2 oder 3 ist.

Hiervon sind Benzamidoxim-Derivate der Formel (I) oder (Ia) bevorzugt, worin R¹ für Difluormethyl oder Trifluormethyl steht und R⁵ Wasserstoff ist, also N-Phenylacetyl-2-difluormethoxy-5,6-difluorbenzamid-(O-cyclopropylmethyl)-oxim und N-Phenylacetyl-2-trifluormethoxy-5,6-difluorbenzamid-(O-cyclopropylmethyl)-oxim.

Die Benzamidoxim-Derivate können zusammen mit weiteren Wirkstoffen zum Einsatz kommen, z.B. mit Herbiziden, Insektiziden,

22

Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln.

Beim Vermischen mit Fungiziden erhält man dabei in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

5

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die Benzamidoxim-Derivate gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

10

Aliphatische Stickstoff-Fungizide, z.B. Butylamin, Cymoxanil, Dodicin, Dodine, Guazatine und Iminoctadine;

15

Amid-Fungizide, z.B. Carpropamid, Chloraniformethan, Cyazofamid, Cyflufenamid, Diclocymet, Ethaboxam, Fenoxanil, Flumetover, Furametpyr, Prochloraz, Quinazamid, Silthiofam und Triforine; insbesondere Acylaminosäure-Fungizide, z.B. Benalaxyl, Benalaxyl-M, Furalaxyl, Metalaxyl, Metalaxyl-M, Pefurazoat; Benzamid-Fungizide, z.B. Benzohydroxaminsäure, Tioxymid, Trichlamid, Zarilamid

20

und Zoxamid; Furamid-Fungizide, z.B. Cyclofuramid und Furmecyclo; Phenylsulfamid-Fungizide, z.B. Dichlofluanid und Tolyfluanid; Valinamid-Fungizide, Benthiavalicarb und Iprovalicarb; und Anilid-Fungizide, z.B. Benalaxyl, Benalaxyl-M, Boscalid, Carboxin, Fenhexamid, Metalaxyl, Metalaxyl-M, Metsulfovax, Ofurac, Oxadixyl, Oxycarboxin, Pyracarbolid, Thifluzamid, Tiadinil; insbesondere Benzanilid-Fungizide, z.B. Benodanil, Flutolanil, Mebenil, Mepronil, Salicylanilid und Tecloftalam; Furanilid-Fungizide, z.B. Fenfuram, Furalaxyl, Furcarbanil und Methfuroxam; und Sulfonanilid-Fungizide, z.B. Flusulfamid;

30

antibiotische Fungizide, z.B. Aureofungin, Blastocidin-S, Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxins, Polyoxorim, Streptomycin und Validamycin; insbesondere Strobilurin-Fungizide, z.B. Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Ffluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin und Trifloxystrobin;

35

aromatische Fungizide, z.B. Biphenyl, Chlorodinitronaphthalin, Chloroneb, Chlorothalonil, Cresol, Dicloran, Hexachlorbenzol, Pentachlorphenol, Quintozen, Natriumpentachlorphenoxid und Tecnazen;

40

Benzimidazol-Fungizide, z.B. Benomyl, Carbendazim, Chlorfenazole, Cypendazole, Debacarb, Fuberidazole, Mecarbinzid, Rabenzazole und Thiabendazole;

45

23

Benzimidazolvorstufen-Fungizide, z.B. Furophanat, Thiophanat und Thiophanat-methyl; Benzothiazol-Fungizide, z.B. Bentaluron, Chlo-benthiazone und TCMTB;

- 5 verbrückte Diphenyl-Fungizide, z.B. Bithionol, Dichlorphen und Diphenylamin;

- 10 Carbamat-Fungizide, z.B. Benthiavalicarb, Furophanat, Iprovali-carb, Propamocarb, Thiophanat und Thiophanat-methyl; insbesondere Benzimidazolylcarbamat-Fungizide, z.B. Benomyl, Carbendazim, Cy-pendazole, Debacarb, Mecarbinzid; und Carbanilat-Fungizide, z.B. Diethofencarb;

- 15 Conazol-Fungizide, insbesondere Imidazole, z.B. Climbazole, Clo-trimazole, Imazalil, Oxpoconazole, Prochloraz und Triflumizole; und Triazole, z.B. Azaconazole, Bromuconazole, Cyproconazole, Di-clobutrazol, Difenconazole, Diniconazole, Diniconazole-M, Epoxi-conazole, Etaconazole, Fenbuconazole, Fluquinconazole, Flusila-
20 zole, Flutriafol, Furconazole, Furconazole-cis, Hexaconazole, Imibenconazole, Ipconazole, Metconazole, Myclobutanil, Pencona-zole, Propiconazole, Prothioconazole, Quinconazole, Simeconazole, Tebuconazole, Tetraconazole, Triadimefon, Triadimenol, Triticon-a-zole, Uniconazole und Uniconazole-P;

25

- Kupfer-Fungizide, z.B. Bordeaux-Gemisch, Burgunder-Gemisch, Ches-hunt-Gemisch, Kupferacetat, basisches Kupfercarbonat, Kupferhy-droxid, Kupfernaphthenat, Kupferoleat, Kupferoxychlorid, Kupfer-sulfat, basisches Kupfersulfat, Zinkchromat, Cufraneb, Cuprobam,
30 Kupferoxid, Mancopper und Oxin-Kupfer;

- Dicarboximid-Fungizide, z.B. Famoxadone und Fluoroimid; insbeson-dere Dichlorphenyldicarboximid-Fungizide, z.B. Chlozolate,
35 Dichlozolin, Iprodione, Isovaledione, Myclozolin, Procymidone und Vinclozolin; und Phthalimid-Fungizide, z.B. Captafol, Captan, Di-talimfos, Folpet und Thiochlorfenphim;

- Dinitrophenol-Fungizide, z.B. Binapacryl, Dinobuton, Dinocap, Di-nocap-4, Dinocap-6, Dinoceton, Dinopenton, Dinosulfon, Dinoterbon und DNOC; Dithiocarbamat-Fungizide, z.B. Azithiram, Carbamorph, Cufraneb, Cuprobam, Disulfiram, Ferbam, Metam, Nabam, Tecoram, Thiram und Ziram; insbesondere cyclische
40

- 45 Dithiocarbamat-Fungizide, z.B. Dazomet, Etem und Milneb; und po-lymere Dithiocarbamat-Fungizide, z.B. Mancopper, Mancozeb, Maneb,

24

Metiram, Polycarbamat, Propineb und Zineb;

5 Imidazol-Fungizide, z.B. Cyazofamid, Fenamidone, Fenapanil, Glyodin, Iprodione, Isovaledione, Pefurazoat und Triazoxid;

anorganische Fungizide, z.B. Kaliumazid, Kaliumthiocyanat, Natriumazid und Schwefel;

10 Quecksilber-Fungizide, insbesondere anorganische Quecksilber-Fungizide, z.B. Quecksilberchloride, Quecksilberoxide und Quecksilberchlorid; Organoquecksilber-Fungizide, z.B. (3-Ethoxypropyl)quecksilberbromid, Ethylquecksilberacetat, Ethylquecksilberbromid, Ethylquecksilberchlorid, Ethylquecksilber-2,3-dihydroxypropylmercaptid, Ethylquecksilberphosphat, N-(Ethylquecksilber)-p-toluolsulphonanilid, Hydrargaphen, 2-Methoxyethylquecksilberchlorid, Methylquecksilberbenzoat, Methylquecksilberdicyandiamid, Methylquecksilberpentachlorphenoxid, 8-Phenylmercurioxychinolin, Phenylmercuriharnstoff, Phenylquecksilberacetat, Phenylquecksilberchlorid, Phenylquecksilber-Derivat von Pyrocatechol, Phenylquecksilber-nitrat, Phenylquecksilbersalicylat, Thiomersal und Tolyquecksilberacetat;

25 Morpholin-Fungizide, z.B. Aldimorph, Benzamorph, Carbamorph, Dimethomorph, Dodemorph, Fenpropimorph, Flumorph, und Tridemorph;

30 Organophosphor-Fungizide, z.B. Ampropylfos, Ditalimfos, Edifenphos, Fosetyl, Hexylthiofos, Iprobenfos, Phosdiphen, Pyrazophos, Tolclofos-methyl und Triamiphos;

Organozinn-Fungizide, z.B. Decafentin, Fentin, Tributylzinnoxid;

35 Oxathiin-Fungizide, z.B. Carboxin und Oxycarboxin;

Oxazol-Fungizide, z.B. Chlozoline, Dichlozoline, Drazoxolon, Famoxadone Hymexazol, Metazoxolon, Myclozolin, Oxadixyl und Vinclozolin;

40 Polysulfid-Fungizide, z.B. Bariumpolysulfid, Calciumpolysulfid, Kaliumpolysulfid und Natriumpolysulfid;

45 Pyridin-Fungizide, z.B. Boscalid, Buthiobate, Dipyrithione, Fluzinam, Pyridinitril, Pyrifenox, Pyroxychlor und Pyroxyfur;

25

Pyrimidin-Fungizide, z.B. Bupirimate, Cyprodinil, Diflumetorim, Dimethirimol, Ethirimol, Fenarimol, Ferimzone, Mepanipyrim, Nuarimol, Pyrimethanil und Triarimol;

5 Pyrrol-Fungizide, z.B. Fenpiclonil, Fludioxonil und Fluorimid;

Chinolin-Fungizide, z.B. Ethoxyquin, Halacrinat, 8-Hydroxychinolinesulfat, Quinacetol und Quinoxifen;

10 Chinon-Fungizide, z.B. Benquinox, Chloranil, Dichlone und Dithianon;

Chinoxalin-Fungizide, z.B. Chinomethionat, Chlorquinox und Thio-
15 quinox;

Thiazol-Fungizide, z.B. Ethaboxam, Etridiazole, Metsulfovax, Octhilinone, Thiabendazole, Thiadifluor und Thifluzamide;

20 Thiocarbamat-Fungizide, z.B. Methasulfocarb und Prothiocarb;

Thiophen-Fungizide, z.B. Ethaboxam und Silthiofam;

25 Triazin-Fungizide, z.B. Anilazin;

Triazole-Fungizide, z.B. Bitertanol, Fluotrimazole und Triazbutil;

30 Harnstoff-Fungizide, z.B. Bentaluron, Pencycuron und Quinazamid;

und weitere Fungizide, z.B. Acibenzolar, Acypetacs, Allylalkohol, Benzalkoniumchlorid, Benzamacril, Bethoxazin, Carvone, Chloropir-
35 crin, DBCP, Dehydroessigsäure, Diclomezine, Diethylpyrocarbonat, Fenaminosulf, Fenitropan, Fenpropidin, Formaldehyd, Hexachlorbutadien, Isoprothiolan, Methylbromid, Methylisothiocyanat, Metrafenone, Nitrostyrol, Nitrothal-isopropyl, OCH, 2-Phenylphenol, Phthalid, Piperalin, Probenazole, Proquinazid, Pyroquilon, Na-
40 triuorthophenylphenoxide, Spiroxamin, Sultropen, Thicyofen, Tricyclazole und Zinknaphthenat.

Zu Fungiziden, mit denen die Benzamidoxim-Derivate gemeinsam angewendet werden können, gehören insbesondere:
45

26

- Schwefel, Dithiocarbamate und deren Derivate, wie Ferridimethyldithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisdithiocarbamat, Manganethylenbisdithiocarbamat, Mangan-Zink-ethylen-diamin-bis-dithiocarbamat, Tetramethylthiuramdisulfide, Ammoniak-
- 5 Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat), Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid;
- 10 Nitroderivate, wie Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat, 2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat, 2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-iso-propylcarbonat, 5-Nitro-iso-phthalsäure-di-iso-propylester;
- 15 heterocyclische Substanzen, wie 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat, 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, O,O-Diethyl-phthalimidophosphonothioat, 5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol, 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon, 2-Thio-1,3-dithiolo[4,5-b]chinoxalin, 1-(Butylcarbamoyl)-2-benz-
- 20 imidazol-carbaminsäuremethylester, 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol, 2-(Furyl-(2))-benzimidazol, 2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol, N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-
- 25 phthalimid,
- N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäurediamid, 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol, 2-Rhodanmethylthiobenzthiazol, 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol,
- 30 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolon, Pyridin-2-thion-1-oxid, 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäure-anilid, 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,
- 35 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid, N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid, 2-Methyl-benzoesäure-anilid, 2-Iod-benzoesäure-anilid, N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal,
- 40 Piperazin-1,4-diylbis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid, 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan,
- 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze, 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmorpholin,
- 45 N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-

27

1H-1,2,4-triazol 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, (2-Chlor-phenyl)-(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol, 5-Butyl-2-dimethyl-amino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin, Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol, 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol, 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol, [2-(4-Chlorphenyl)ethyl]-(1,1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, 1-[3-(2-Chlorphenyl)-1-(4-fluorphenyl)oxiran-2-yl-methyl]-1H-1,2,4-triazol sowie

verschiedene Fungizide, wie Dodecylguanidinacetat, 3-[3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl]glutarimid, Hexachlorbenzol, DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat, DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methylester, N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton, DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester, 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin, 3-[(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-iso-propylcarbamoylehydantoin, N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonensäureimid, 2-Cyano-[N-(ethylaminocarbonyl)-2-methoximino]-acetamid, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazol, 2,4-Difluor- α -(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)-benzhydrylalkohol, N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-phenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-aminopyridin, 1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methylsilyl)-methyl)-1H-1,2,4-triazol,

Strobilurine wie Methyl-E-methoximino-[α -(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat, Methyl-E-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)pyridimin-4-yl-oxy]phenyl}-3-methoxyacrylat, Methyl-E-methoximino-[α -(2,5-dimethyloxy)-o-tolyl]acetamid.

Anilino-Pyrimidine wie N-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)anilin, N-[4-methyl-6-(1-propinyl)pyrimidin-2-yl]anilin, N-(4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin-2-yl)anilin.

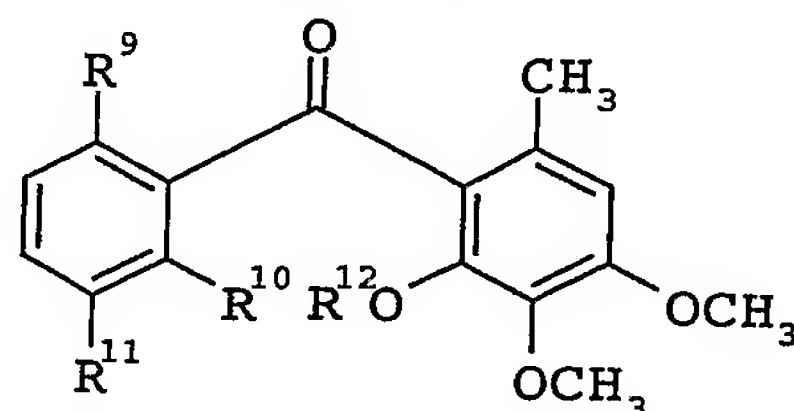
Phenylpyrrole wie 4-(2,2-difluor-1,3-benzodioxol-4-yl)-pyrrol-3-carbonitril.

Zimtsäureamide wie 3-(4-chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)acrylsäuremorpholid.

Bevorzugte Kombinationspartner sind

28

- a) Azole, die vorzugsweise ausgewählt sind unter: Bromuconazole, Cyproconazol, Difenconazol, Diniconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquinconazol, Flusilazol, Hexaconazol, Metconazol, Prochloraz, Propiconazol, Tebuconazol, Triflumizol, Flutriafol, Myclobutanil, Penconazole, Simeconazole, Ipconazole, Triticonazole und Prothioconazole;
- b) Benzophenone der Formel IV,

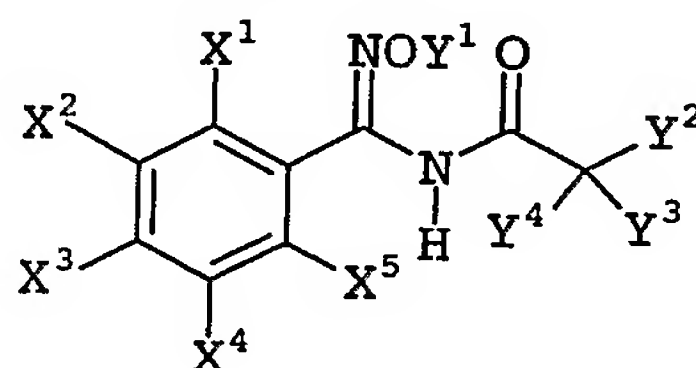


(IV)

worin

- R⁹ für Chlor, Methyl, Acetoxy, Pivaloyloxy oder Hydroxy, vorzugseise Methoxy, steht;
- R¹⁰ für Chlor oder vorzugseise Methyl steht;
- R¹¹ für Wasserstoff, Halogen, vorzugsweise Brom, oder Methyl steht; und
- R¹² für C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Methyl, oder Benzyl stehen, wobei der Phenylteil des Benzylrestes einen Halogen oder Methylsubstituenten tragen kann;

- c) Oximetherderivate der Formel V



II.

wobei die Substituenten X¹ bis X⁵ und Y¹ bis Y⁴ folgende Bedeutung haben:

- X¹ Halogen, C₁-C₄-Halogenalkyl C₁-C₄-Halogenalkoxy;
- X² bis X⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;

29

Y¹ C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₄-Alkyl-C₃-C₇-cycloalkyl, wobei diese Reste einen oder mehreren unter Halogen, Cyano und C₁-C₄-Alkoxy ausgewählte Substituenten tragen können;

5

Y² einen Phenylrest oder einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Rest mit mindestens einem unter N, O und S ausgewählten Heteroatom, wobei die cyclischen Reste einen bis drei unter Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkenyl und C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkynyl ausgewählte Substituenten aufweisen können; und

10

15

Y³, Y⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, N-C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Halogenalkoxy; und

20

d) Pyraclostrobin.

Ganz besonders hervorzuheben sind Kombination von Benzamidoxim-Derivaten der Formel (I) und insbesondere den bevorzugten Vertretern davon mit einem, zwei oder drei der folgenden Wirkstoffe:

25

Metrafenone (ein Benzophenon der Formel (IV), worin R⁹ für Methoxy, R¹⁰ für Methyl, R¹¹ für Brom, und R¹² für Methyl stehen), Epoxiconazol und Pyraclostrobin.

30

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Alkoholalkoxylate weisen adjuvante, insbesondere wirkungsfördernde Eigenschaften auf. So wird bei Zusatz derartiger Alkoholalkoxylate zu den Benzamidoxim-Derivaten der Formel (I) bei ihrer Anwendung eine vergleichsweise höhere fungizide Wirkung beobachtet. Aus der adjuvanten Wirkung

35

leiten sich insbesondere folgende Aspekte bei der Anwendung eines oder mehrerer Benzamidoxim-Derivate der Formel (I), gegebenenfalls in Kombination mit einem oder mehreren weiteren Wirkstoffen, ab:

40

- vergleichsweise höhere Wirksamkeit der Benzamidoxim-Derivate bei gegebener Aufwandmenge;
- vergleichsweise geringere Aufwandmenge der Benzamidoxim-Derivate bei gegebener Wirkung;
- vergleichsweise stärkere Aufnahme der Benzamidoxim-Derivate

45

durch den zu behandelnden Organismus, insbesondere eine Pflanze, vor allem über das Blatt, und damit Vorteile im

30

Nachauflaufverfahren, insbesondere bei der Sprühbehandlung von Pflanzen.

Die erfindungsgemäße Verwendung betrifft eine Reihe verschieden-
5 artiger Anwendungsmöglichkeiten, die insbesondere auf den Pflanzenanbau, die Landwirtschaft und den Gartenbau gerichtet sind. Die Benzamidoxim-Derivate der Formel (I) sind insbesondere als Fungizide brauchbar und dienen damit der Kontrolle eines breiten
10 Spektrums von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Basidiomyceten, Phycomyceten und Deuteromyceten. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und/oder Bodenfungizide eingesetzt werden. Dies gilt in entsprechender Weise für Kombinationen der Benzamidoxim-Derivate und weiteren Wirkstoffen, insbesondere Fungiziden.
15

Demnach betrifft die vorliegende Erfindung auch obigen Verwendungszwecken entsprechende Verfahren zur Behandlung von Organismen, die von einem oder mehreren Schadpilzen befallen sind, oder
20 zur vorbeugenden Behandlung von Organismen, bei denen man den Befall von Schadpilzen befürchtet und deshalb vermeiden möchte. Das Verfahren beinhaltet, dass man eine geeignete Menge an Wirkstoff und Adjuvans appliziert.

Bei den zu behandelnden Organismen handelt es sich vornehmlich um Pflanzen oder Pflanzenteile wie Samen. Die Behandlung erfolgt so, daß man eine - insbesondere fungizid - wirksame Menge (Aufwand-
menge) der Kombination aus Wirkstoff und Adjuvans auf die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Organismen, insbesondere Pflanzen und Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume, einwirken lässt.
30

Vorteile werden insbesondere bei der Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüse-
35 pflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen erzielt. Die dazu zweckmäßige Applikation ist Sache des Fachmanns.
40

Besondere Vorteile werden insbesondere bei der Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide, *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen, *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln,
45 *Uncinula necator* an Reben, *Puccinia*-Arten an Getreide, *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, *Venturia inaequalis* (Schorf) an Äpfeln,

31

Helminthosporium-Arten an Getreide, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinera (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercospora herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia oryzae an Reis, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Plasmopara viticola an Reben, Pseudoperonospora-Arten in Hopfen und Gurken, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst, Mycosphaerella-Arten in Bananen sowie Fusarium- und Verticillium-Arten.

- 10 Grundsätzlich kann die Aufwandmenge an Wirkstoff infolge der hohen Pflanzenverträglichkeit stark variiert werden. Typischerweise betragen die erfindungsgemäßen Aufwandmengen für die Benzamidoxim-Derivate der Formel (I) in der Regel bei 0,001 bis 2,5 kg/ha, vorzugsweise 0,005 bis 2 kg/ha, insbesondere 0,01 bis 1,0 kg/ha und für die Alkoholalkoxylate in der Regel bei 0,001 bis 25 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 2 kg/ha, insbesondere 0,1 bis 1 kg/ha.

- 20 Bei der Saatgutbehandlung betragen Aufwandmengen für die Benzamidoxim-Derivate der Formel (I) im allgemeinen 0,001 bis 250 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 100 g/kg, insbesondere 0,01 bis 50 g/kg und für die Alkoholalkoxylate in der Regel bei 0,001 bis 250 g/kg, vorzugsweise 0,01 bis 100 g/kg, insbesondere 0,01 bis 50 g/kg.

- 25 Das Aufwandmengen-Verhältnis von Alkoholalkoxylaten zu Benzamidoxim-Derivaten liegt in der Regel im Bereich von 0,5 : 1 bis 100 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 50 : 1, insbesondere 1 : 1 bis 20 : 1. Einem besonderen Aspekt zufolge sind die Aufwandmengen an Alkoholalkoxylaten größer als Aufwandmengen an Benzamidoxim-Derivaten.

- 30 Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung werden die Wirkstoffe in der Regel zunächst der landwirtschaftlichen Praxis entsprechend zu einem Mittel formuliert und dann als Mittel appliziert. Dabei kann das Adjuvans bereits dem wirkstoffhaltigen Mittel zugesetzt sein; es kann aber auch getrennt davon, gegebenenfalls der landwirtschaftlichen Praxis entsprechend ebenfalls zu einem weiteren Mittel formuliert, vorliegen und erst bei der eigentlichen Anwendung gleichzeitig oder in angemessenem zeitlichen Abstand so mit dem wirkstoffhaltigen Mittel appliziert werden, dass Wirkstoff und Adjuvans gemeinsam einwirken können.

- 45 Die erfindungsgemäße Verwendung umfasst daher auch den Einsatz der erfindungsgemäßen Alkoholalkoxylate als "stand-alone"-Produkt. In diesem Sinne kann die erfindungsgemäße Kombination aus Wirkstoff und Adjuvans auch in Form eines Kits bereitgestellt

32

werden. Ein solcher Kit beinhaltet zumindest zwei Behältnisse. Ein Behältnis umfasst wenigstens ein Benzamidoxim-Derivat der Formel (I), gegebenenfalls als Mittel mit zweckmäßigen Hilfsstoffen formuliert. Ein weiteres Behältnis umfaßt wenigstens ein Al-
5 koholalkoxylat.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Mittel mit einer Wirkstoffkomponente (a), umfassend (a1) wenigstens ein Benzamido-
10 xim-Derivat der Formel (I), und mit einer Adjuvanskomponente (b), umfassend (b1) wenigstens einen alkoxylierten Alkohol, wobei dass Gewichtsverhältnis der Komponente (b1) zu (a1) wenigstens 0,5 be-
trägt.

15 Der Anteil der Komponente (a) am Gesamtgewicht des Mittels macht in der Regel mehr als 1 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 2 Gew.-% und insbesondere mehr als 2,5 Gew.-% aus. Andererseits macht der Anteil der Komponente (a) am Gesamtgewicht des Mittels in der Regel weniger als 75 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 60 Gew.-%
20 und insbesondere weniger als 50 Gew.-% aus.

Der Anteil der Komponente (a1) am Gesamtgewicht des Mittels macht in der Regel mehr als 1 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 2 Gew.-% und insbesondere mehr als 2,5 Gew.-% aus. Andererseits macht der
25 Anteil der Komponente (a1) am Gesamtgewicht des Mittels in der Regel weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 40 Ge.-% und insbesondere weniger als 35 Gew.-% aus.

Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht
30 die Wirkstoffkomponente (a) im wesentlichen aus (a1), d.h.

(a1) einem oder mehreren Benzamidoxim-Derivaten der Formel (I).

35 Neben der Komponente (a1) kann die Wirkstoffkomponente (a) erfindungsgemäßer Mittel wenigstens einen weiteren Pflanzenwirkstoff aufweisen.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform umfassen erfindungsgemäße
40 Mittel als weiteren Pflanzenwirkstoff

(a2) wenigstens einen oder mehrere der oben beschriebenen Kombinationspartner, insbesondere einen oder mehrere Wirkstoffe, die ausgewählt sind unter den oben beschriebenen
45 Azolen, Benzophenonen der Formel IV, Oximetherderivaten der Formel (V) und Pyraclostrobin.

33

- Die relativen Wirkstoffanteile in solchen, eine Wirkstoffkombination beinhaltenden Mitteln sind weitgehend variabel. Einem Aspekt zufolge werden verhältnismäßig größere Gewichtsanteile an Wirkstoffkomponente (a2) als an Wirkstoffkomponente (a1) eingesetzt.
- 5 Typischerweise liegt dieses Gewichtsverhältnis von (a2) zu (a1) in einem Bereich von 1,1:1 bis 20:1, vorzugsweise von 1,5:1 bis 10:1 und insbesondere von 2:1 bis 5:1.
- 10 Anteile der Komponente (b) am Gesamtgewicht des Mittels von mehr als 1 Gew.-%, vorzugsweise von mehr als 2 Gew.-% und insbesondere von mehr als 2,5 Gew.-% sind von Vorteil. Andererseits sind Anteile der Komponente (b) am Gesamtgewicht des Mittels von weniger als 80 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 60 Gew.-% und insbesondere von weniger als 50 Gew.-% in der Regel zweckmäßig.
- 15 Anteile der Komponente (b1) am Gesamtgewicht des Mittels von mehr als 5 Gew.-%, vorzugsweise von mehr als 8 Gew.-%, insbesondere von mehr als 10 Gew.-%, vor allem mehr als 15 Gew.-% und besonders von mehr als 20 Gew.-% sind von Vorteil. Andererseits sind
- 20 Anteile der Komponente (b1) am Gesamtgewicht des Mittels von weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 45 Gew.-% und insbesondere von weniger als 40 Gew.-% in der Regel zweckmäßig.
- 25 Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht die Wirkstoffkomponente (b) im wesentlichen aus (b1), d.h. einem oder mehreren Alkoholalkoxylaten.
- 30 Um einen ausreichenden adjuvanten Effekt zu gewährleisten, beträgt das Gewichtsverhältnis von Komponente (b1) zu Komponente (a1) vorzugsweise mehr als 0,5, insbesondere mehr als 1 und vorteilhafterweise mehr als 2.
- 35 Die erfindungsgemäßen Mittel können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten formuliert sein und auch
- 40 angewendet werden. Die Anwendungsform ist dabei abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.
- 45 Erfindungsgemäße Mittel fallen vorzugsweise in den Bereich der Flüssigformulierungen. Hierzu gehören insbesondere wasserlösliche Konzentrate (SL-Formulierungen), Suspensionskonzentrate (SC-For-

34

mulierungen), Suspoemulsionen (SE-Formulierungen) und Mikroemulsionen.

5 Die vorliegende Erfindung betrifft gemäß einer Ausführungsform Mittel mit hohen Wirkstoffanteilen (Konzentrate). In diesem Fall macht der Anteil der Komponente (a) am Gesamtgewicht des Mittels in der Regel mehr als 100 g/l, vorzugsweise mehr als 200 g/l und insbesondere mehr als 250 g/l aus. Andererseits liegt der Anteil der Komponente (a) am Gesamtgewicht des Mittels zweckmäßigerweise 10 in der Regel bei weniger als 700 g/l, vorzugsweise bei weniger als 650 g/l und insbesondere bei weniger als 600 g/l. Bereiche von 200 bis 600 g/l sind daher bevorzugt. Hierbei macht der Benzamidoxim-Derivat-Anteil üblicherweise bis zu 300 g/l aus.

15 Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfassen die Mittel als Komponente (c) mindestens einen Hilfsstoff.

20 Die Komponente (c) kann vielerlei Zwecke erfüllen. Die Wahl geeigneter Hilfsstoffe erfolgt den Anforderungen entsprechend üblicherweise durch den Fachmann.

25 Beispielsweise sind Hilfsstoffe ausgewählt unter

(c1) oberflächenaktiven Hilfsmitteln;

30 (c2) Antiabsetzmitteln, Antischaummitteln, Retentionsmitteln, pH-Puffern, Antidriftreagenzien;

(c3) pflanzenverwertbaren Mineralien und Spurenelementen;

(c4) Chelatbildnern;

35 (c5) Lösungs- oder Verdünnungsmitteln;

Der Anteil der Komponente (c) am Gesamtgewicht des Mittels beträgt - sofern vorhanden - in der Regel 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere 20 bis 45 Gew.-%. 40

Der Begriff "oberflächenaktives Hilfsmittel" bezeichnet hier grenzflächenaktive bzw. oberflächenaktive Mittel, wie Tenside, Dispergiermittel, Emulgiermittel oder Netzmittel. 45

35

Prinzipiell brauchbar sind anionische, kationische, amphotere und nichtionische Tenside.

- 5 Zu den anionischen Tensiden gehören beispielsweise Carboxylate, insbesondere Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze von Fettsäuren, z.B. Kaliumstearat, die üblicherweise auch als Seifen bezeichnet werden; Acylglutamate; Sarkosinate, z.B. Natriumlauroylsarkosinat; Taurate; Methylcellulosen; Alkylphosphate, insbesondere Mono- und Diphosphorsäurealkylester; Sulfate; Sulfonate, 10 insbesondere Alkyl- und Alkylarylsulfonate, vor allem Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze von Arylsulfonsäuren sowie alkylsubstituierten Arylsulfonsäuren, Alkylbenzolsulfonsäuren, wie beispielsweise Lignin- und Phenolsulfonsäure, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäuren, oder Dodecylbenzolsulfonate, Alkyl-naphthalinsulfonate, Alkylmethylestersulfonate, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Derivaten davon mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäuren, Phenol- und/oder Phenolsulfonsäuren mit Formaldehyd oder mit Formaldehyd 15 und Harnstoff, Mono- oder Dialkyl-bernsteinsäureestersulfonate; sowie Eiweißhydrolysate und Lignin-Sulfitablaugen. Die zuvor genannten Sulfonsäuren werden vorteilhafterweise in Form ihrer neutralen oder gegebenenfalls basischen Salze verwendet.
- 20 Zu den kationischen Tensiden gehören beispielsweise quaternierte Ammoniumsalze, insbesondere Alkyltrimethylammonium- und Dialkyldimethylammonium-Halogenide und -Alkylsulfate sowie Pyridin- und Imidazolin-Derivate, insbesondere Alkylpyridinium-Halogenide.
- 30 Zu den nichtionischen Tensiden gehören insbesondere
- Alkylarylkoxylate, insbesondere Alkylphenolkoxylate und vor allem deren Ethoxylate, wie beispielsweise ethoxyliertes iso-Octyl-, Octyl- oder Nonyl-phenol, Tributylphenol-polyoxyethylenether; 35
 - Fettalkohol-polyoxyethylen-alkylester, beispielsweise Laurylalkohol-polyoxyethylenetheracetat;
 - alkoxylierte tierische und/oder pflanzliche Fette und/oder Öle, beispielsweise Maisölethoxylate, Rizinusölethoxylate, 40 Talgfettethoxylate;
 - Glycerinester, wie beispielsweise Glycerinmonostearat,
 - Fettaminalkoxylate, Fettsäureamid- und Fettsäurediethanolamidalkoxylate, insbesondere deren Ethoxylate;
- 45

36

- Zuckertenside, insbesondere Sorbitester, wie beispielsweise Sorbitanfettsäureester (Sorbitanmonooleat, Sorbitantristearat), und ethoxylierte Carbonsäuren und Ester mono- oder polyfunktioneller Alkohole wie Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Alkyl(poly)glycoside und N-Alkylgluconamide;
- 5 - Alkylmethylsulfoxide;
- Alkyldimethylphosphinoxide, wie beispielsweise Tetradecyldimethylphosphinoxid.
- 10 - Di-, Tri- und Multiblockpolymere vom Typ (AB)_x, ABA und BAB, z.B. Polystyrol-Block-Polyethylenoxid, und AB-Kampopolymere, z.B. Polymethacrylat-comb-Polyethylenoxid sowie insbesondere Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymere bzw. deren Endgruppen-verschlossenen Derivate.
- 15 Zu den amphoteren Tensiden gehören beispielsweise Sulfobetaine, Carboxybetaine und Alkyldimethylaminooxide, z.B. Tetradecyldimethylaminooxid.
- 20 Weitere Tenside, die hier beispielhaft genannt werden können, sind Perfluortenside, Silikontenside, Phospholipide, wie beispielsweise Lecithin oder chemisch modifizierte Lecithine, Aminosäuretenside, z.B. N-Lauroylglutamat und oberflächenaktive Homo- und Copolymere, z.B. Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäuren in Form
- 25 ihrer Salze, Polyvinylalkohol, Polypropylenoxid, Polyethylenoxid, Maleinsäureanhydrid-Isobuten-Copolymere und Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymere.
- 30 Der Anteil der Komponente (c1) am Gesamtgewicht des Mittels beträgt - sofern vorhanden - in der Regel bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-% vor allem bis zu 10 Gew.-%, und insbesondere bis 5 Gew.-%.
- 35 Antiabsetzmittel können insbesondere für Suspensionskonzentrate verwendet werden. Diese dienen vor allem zur rheologischen Stabilisierung. Insbesondere sind in diesem Zusammenhang mineralische Produkte, z.B. Bentonite, Talcite und Herktorite, zu nennen.
- 40 Zu den Antischaummitteln gehören insbesondere solchen vom Silicon-Typ, beispielsweise das von der Firma Wacker vertriebene Silicon SL und ähnliche.
- 45 Zu den pflanzenverwertbaren Mineralien und Spurenelementen gehören insbesondere anorganische Ammoniumsalzen, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat, Ammoniumchlorid, Ammoniumphosphat oder weitere pflanzenverwertbare Mineralien oder Spurenelemente, insbesondere

37

Ammoniumnitrat-Düngergranulate und/oder Harnstoff. Diese können beispielsweise als wässrige und gegebenenfalls gemischte Konzentrate, wie z. B. Ensol-Lösungen, in die erfindungsgemäßen Mittel eingebracht werden.

5

Sofern vorhanden, beträgt der Anteil der Komponente (c3) am Gesamtgewicht des Mittels in der Regel 0,1 bis 35 Gew.-% und vorzugsweise 0,2 bis 20 Gew.-%.

10

Bevorzugte Chelatbildner sind Schwermetall- und insbesondere Übergangsmetall-komplexierende Verbindungen, z.B. EDTA und dessen Derivate.

15

Sofern vorhanden, beträgt der Anteil der Komponente (c4) am Gesamtgewicht des Mittels in der Regel 0,001 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 0,2 Gew.-% und insbesondere 0,01 bis 0,1 Gew.-%.

20

Die Mittel können Lösungsmittel löslicher Bestandteile bzw. Verdünnungsmittel unlöslicher Bestandteile des Mittels enthalten.

25

Prinzipiell brauchbar sind beispielsweise Mineralöle, synthetische Öle sowie pflanzliche und tierische Öle, sowie niedermolekulare hydrophile Lösungsmittel wie Alkohole, Ether, Ketone und ähnliches.

30

Einerseits sind daher vor allem aprotische bzw. apolare Lösungsmittel bzw. Verdünnungsmittel zu nennen, wie Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, z.B. Kerosin und Dieselöl, ferner Kohlenteeröle, Kohlenwasserstoffe, Paraffinöle, z.B. C₈- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffe der n- oder iso-Alkan-Reihe oder Gemische davon, gegebenenfalls hydrierte oder teilhydrierte Aromaten oder

35

Alkyларомaten aus der Benzol- oder Naphthalin-Reihe, z.B. aromatische oder cycloaliphatische C₇- bis C₁₈-Kohlenwasserstoffverbindungen, aliphatische oder aromatische Carbonsäure- oder Dicarbonsäureester, Fette oder Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, wie Mono-, Di- und Triglyceride, in Reinform oder als

40

Gemisch beispielsweise in Form öliger Naturstoffextrakte, z.B. Olivenöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Castoröl, Sesamöl, Maisöl, Erdnussöl, Rapsöl, Leinsamenöl, Mandelöl, Rhizinusöl, Safloröl, sowie deren Raffinate, z.B. hydrierte oder teilhydrierte Produkte davon und/oder deren Ester, insbesondere Methyl- und Ethylester.

45

Beispiele für C₈- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffe der n- oder iso-Alkan-Reihe sind n- und iso-Octan, -Decan, -Hexadecan, -Octadecan,

38

-Eicosan, und vorzugsweise Kohlenwasserstoffgemische, wie Paraffinöl (das in technischer Qualität bis zu etwa 5% Aromaten enthalten kann) und ein C₁₈-C₂₄-Gemisch, das unter der Bezeichnung Spraytex-Öl im Handel von der Fa. Texaco erhältlich ist.

5

Zu den aromatischen oder cycloaliphatischen C₇- bis C₁₈-Kohlenwasserstoffverbindungen gehören insbesondere aromatische oder cycloaliphatische Lösungsmittel aus der Alkyl-Aromatenreihe. Diese Verbindungen können unhydriert, teilhydriert oder vollständig hydriert sein. Zu derartigen Lösungsmitteln gehören insbesondere

10

Mono-, Di- oder Trialkylbenzole, Mono-, Di-, Trialkyl-substituierte Tetraline und/oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetraalkyl-substituierte Naphthaline (Alkyl steht vorzugsweise für C₁-C₆-Alkyl).

15

Beispiele derartiger Lösungsmittel sind Toluol, o-, m-, p-Xylol, Ethylbenzol, Isopropylbenzol, tert.-Butylbenzol und Gemische, wie die unter der Bezeichnung Shellsol und Solvesso vertriebenen Produkte der Fa. Exxon, z.B. Solvesso 100, 150 und 200.

20 Beispiele für geeignete Monocarbonsäureester sind Ölsäureester, insbesondere Methyloleat und Ethyloleat, Laurinsäureester, insbesondere 2-Ethylhexyllaurat, Octyllaurat und Isopropyllaurat, Isopropylmyristat, Palmitinsäureester, insbesondere 2-Ethylhexylpalmitat und Isopropylpalmitat, Stearinsäureester, insbesondere

25

Stearinsäure-n-butylester und 2-Ethylhexansäure-2-ethylhexylester.

Beispiele für geeignete Dicarbonsäureester sind Adipinsäureester, insbesondere Dimethyladipat, Di-n-butyladipat, Di-n-octyladipat,

30

Di-iso-octyladipat, auch als Bis-(2-ethylhexyl)adipat bezeichnet, Di-n-nonyladipat, Di-iso-nonyladipat und Ditridecyladipat; Bernsteinsäureester, insbesondere Di-n-octylsuccinat und Di-iso-octylsuccinat, und Di-(iso-nonyl)cyclohexan-1,2-dicarboxylat.

35

Der Anteil an den zuvor beschriebenen aprotischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln am Gesamtgewicht des Mittels beträgt in der Regel weniger als 30 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 20 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-%.

40

Andererseits sind protische bzw. polare Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel zu nennen, z.B. Wasser, C₂-C₈-Monoalkohole wie Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, tert-Butanol, Cyclohexanol und 2-Ethylhexanol, C₃-C₈-Ketone wie Diethylketon,

45

t-Butylmethylketon und Cyclohexanon, sowie aprotische Amine, wie N-Methyl- und N-Octylpyrrolidon.

39

Der Anteil an den zuvor beschriebenen protischen bzw. polaren Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln am Gesamtgewicht des Mittels wird erfindungsgemäß gering gehalten und beträgt in der Regel weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 15 Gew.-% und 5 insbesondere weniger als 10 Gew.-%.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung Mittel, umfassend

- 10 (a) 2 bis 35 Gew.-% wenigstens eines Benzamidoxim-Derivats der Formel (I), vorzugsweise N-Phenylacetyl-2-difluormethoxy-5,6-difluorbenzamid-(O-cyclopropylmethyl]-oxim oder N-Phenylacetyl-2-trifluormethoxy-5,6-difluorbenzamid-(O-cyclopropylmethyl]-oxim, und gegebenenfalls 5 bis 25 Gew.-% Metrafenon, Epoxiconazol oder Pyraclostrobin, oder eines Gemisches aus 2 oder 3 dieser Wirkstoffe; und
- 15
- (b) 5 bis 40 Gew.-% wenigstens eines Alkoholalkoxylats, vorzugsweise eines alkoxylierten C10- oder C13-Oxoalkohols; sowie vorteilhafterweise
- 20
- (c) 15 bis 45 Gew.-% eines oder mehrerer Hilfsstoffe.

- 25 Die Herstellung erfindungsgemäßer Mittel kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Dazu werden zumindest Teile der Komponenten zusammengegeben. Hierbei ist zu beachten, daß Produkte, insbesondere handelsübliche Produkte, verwendet werden können, deren Bestandteile zu unterschiedlichen Komponenten beitragen können.
- 30 Beispielsweise kann ein bestimmtes Tensid in einem aprotischen Lösungsmittel gelöst sein, so daß dieses Produkt zu den erfindungsgemäßen Komponenten (c1) und (c5) beitragen kann. Als Gemisch sind die zusammengegebenen Produkte dann in der Regel intensiv miteinander zu vermengen und erforderlichenfalls - z.B. im
- 35 Falle von Suspensionen, zu vermahlen.

Das Vermengen kann in an sich bekannter Weise erfolgen, z.B. durch Homogenisieren mit geeigneten Vorrichtungen wie KPG- oder Magnetrührern.

40

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung erfindungsgemäßer Mittel bei den oben beschriebenen Anwendungsmöglichkeiten.

45

40

Die Applikation der Mittel kann in an sich bekannter Weise erfolgen, z.B. durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen. Dazu kann es erforderlich sein, zunächst eine Spritzbrühe zu bereiten, die dann z.B. mit einer fahrbaren

- 5 Spritzmaschine mittels feinstverteilender Düsen appliziert wird. Die hierfür gebräuchlichen Geräte und Arbeitstechniken sind dem Fachmann bekannt.

- 10 Spritzfähige Brühen enthalten normalerweise 0,0001 bis 10, vorzugsweise 0,001 bis 5, und insbesondere 0,002 bis 2,0 Gew.-% an Wirkstoffkomponente (a). Zur Herstellung einer üblichen Spritzbrühe können beispielsweise 0,2 bis 5,0, vorzugsweise 0,3 bis 3,0 und insbesondere 0,35 bis 2,0 l eines Komponente (a) enthaltenden erfindungsgemäßen Wirkstoffkonzentrats mit Wasser auf 10 bis 2000
- 15 l, vorzugsweise 50 bis 1500 l und insbesondere 100 bis 1000 l verdünnt werden. Der Spritzbrühe können gegebenenfalls 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% (bezogen auf Spritzbrühe) an weiteren Hilfsstoffen zugesetzt werden. Beispielhafte Stoffe für derartige Hilfsstoffe sind Stärke und Stärkederivate, z.B. eine Carboxyl- und Sulfon-
- 20 säuregruppen enthaltende Stärke (Nu-Film der Union Carbide Corp.) sowie Spreitmittel und Extender, wie Vapor Guard der Miller Chemical & Fertilizer Corp., zu nennen.

- 25 Im Rahmen der vorliegenden Beschreibung sind Mengenangaben im allgemeinen auf das Gesamtgewicht des Mittels zu beziehen, sofern nicht anderes angegeben ist. Der Ausdruck "im wesentlichen" bezeichnet erfindungsgemäß in der Regel ein prozentuales Verhältnis von wenigstens 90 %, vorzugsweise von wenigstens 95 % und insbesondere von wenigstens 98 %.

- 30 Im Rahmen der vorliegenden Beschreibung umfassen Begriffe wie Alkyl, Alkoxy, etc. geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen, vorzugsweise mit - soweit nichts anderes angegeben ist -
- 35 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, wobei die fettartigen Reste in der Regel 5 bis 30, vorzugsweise 8 bis 20 und insbesondere 9 bis 16 Kohlenstoffatome, und die kürzern Reste, z.B. als Substituenten aromatischer Gruppen in der Regel 1 bis 10, insbesondere 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen.

- 40 Der Begriffe "Alkenyl" und "Alkyinyl" stehen für geradkettige oder verzweigte, 1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-fach ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppen, vorzugsweise mit - soweit nichts anderes angegeben ist - 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, wobei die fettartigen
- 45 Reste in der Regel 5 bis 30, vorzugsweise 8 bis 20 und insbesondere 9 bis 16 Kohlenstoffatome, und die kürzern Reste, z.B. als Substituenten aromatischer Gruppen in der Regel 2 bis 10, insbe-

41

sondere 2 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen. Insbesondere sind hier die Reste ein- oder mehrfach ungesättigter Fettsäuren zu nennen.

- 5 Der Begriff "Halogen" steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor und vor allem für Chlor.

Es stehen beispielsweise:

- 10 - C₁-C₄-Alkyl für: Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl oder 1,1-Dimethylethyl, insbesondere für Methyl und Ethyl;
- 15 - C₅-C₄₀-Alkyl für: Lauryl, Stearyl und Cetyl;
- 20 - C₁-C₄-Halogenalkyl für: einen C₁-C₄-Alkylrest wie vorstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, z.B. Trichlormethyl, Trifluormethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, 2-Fluorpropyl, 3-Fluorpropyl, 2-Chlorpropyl oder 3-Chlorpropyl, insbesondere für 2-Fluorethyl oder 2-Chlorethyl;
- 25 - Cyano-C₁-C₄-alkyl für: z.B. Cyanomethyl, 1-Cyanoethyl, 2-Cyanoethyl, 1-Cyanoprop-1-yl, 2-Cyanoprop-1-yl, 3-Cyanoprop-1-yl, 1-Cyanoprop-2-yl oder 2-Cyanoprop-2-yl, insbesondere für Cyanomethyl oder 2-Cyanoethyl;
- 30 - C₁-C₄-Alkoxy für: Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, 1-Methylethoxy, n-Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy oder 1,1-Dimethylethoxy, insbesondere für Methoxy oder Ethoxy;
- 35 - C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl für: durch C₁-C₄-Alkoxy wie vorstehend genannt substituiertes C₁-C₄-Alkyl, also z.B. für Methoxymethyl, Ethoxymethyl, n-Propoxymethyl, (1-Methylethoxy)methyl, n-Butoxymethyl, (1-Methylpropoxy)methyl, (2-Methylpropoxy)methyl, (1,1-Dimethylethoxy)methyl, 2-(Methoxy)ethyl oder 2-(Ethoxy)ethyl, insbesondere für Methoxymethyl oder 2-Methoxyethyl;
- 40 - C₂-C₆-Alkenyl für: z.B. Ethenyl, Prop-2-en-1-yl, n-Buten-4-yl, 1-Methyl-prop-2-en-1-yl, 2-Methyl-prop-2-en-1-yl oder 2-Buten-1-yl, insbesondere für Prop-2-en-1-yl;

45

42

- 5 - C₃-C₆-Halogenalkenyl für: C₃-C₆-Alkenyl wie vorstehend genannt, das partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiert ist, z.B. 2-Chlorallyl, 3-Chlorallyl, 2,3-Dichlorallyl oder 3,3-Dichlorallyl, insbesondere für 2-Chlorallyl;
- 10 - C₂-C₆-Alkinyl für: z.B. Ethinyl, Prop-1-in-1-yl, Prop-2-in-1-yl, n-But-1-in-1-yl, n-But-1-in-3-yl, n-But-1-in-4-yl oder n-But-2-in-1-yl, insbesondere für Prop-2-in-1-yl;
- 15 - C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl für: z.B. Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, (Cyclopropyl)ethyl, 1-(Cyclobutyl)ethyl, 1-(Cyclopentyl)ethyl, 1-(Cyclohexyl)ethyl, 1-(Cycloheptyl)ethyl, 1-(Cyclooctyl)ethyl, 2-(Cyclopropyl)ethyl oder 2-(Cyclobutyl)ethyl, insbesondere für Cyclopentylmethyl;
- 20 - Phenyl-C₁-C₆-alkyl für: z.B. Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, 1-Phenylprop-1-yl, 2-Phenylprop-1-yl, 3-Phenylprop-1-yl, insbesondere für Benzyl oder 2-Phenylethyl;
- 25 - Thienyl-C₁-C₄-alkyl für: z.B. 2-Thienylmethyl, 3-Thienylmethyl oder 2-Thienylethyl;
- Pyrazol-C₁-C₄-alkyl für: z.B. 1-Pyrazolylmethyl, 2-Pyrazolylmethyl, 3-Pyrazolylmethyl oder 2-Pyrazolylylethyl.

30 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

35 Beispiele 1: Biologische Wirksamkeit (kurative Bekämpfung von Weizenmehltau)

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Kanzler" wurden im Zweiblattstadium mit Sporen des Weizenmehltaus (*Erysiphe* [syn. *Blumeria*] *graminis forma specialis. tritici*)
40 bestäubt und solange im Gewächshaus kultiviert, bis der Vorbefall durchschnittlich 20 % betrug. Dann wurden die Pflanzen mit einer wässrigen Suspension oder Emulsion besprüht, welche die unten angegebenen Wirkstoffe und Adjuvantien enthielt. Die Suspension oder Emulsion wurde aus einer Stammlösung angesetzt mit 10 %
45 Wirkstoff in einer Mischung bestehend aus 85 % Cyclohexanon, und 5 % Emulgiermittel. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen wieder in das Gewächshaus zurückgeschoben. Die Ver-

43

suchspflanzen wurden im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24° C und 60 bis 90 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. 20 bzw. 30 Tage nach der Applikation wurde das Ausmaß der Mehltauentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

Tabelle 1: %-Befall der Blätter nach Applikation der wässrigen Wirkstoffformulierung, die einer Aufwandmenge von 7,5 g Aktivsubstanz pro ha entsprach

10

15

20

25

30

35

40

45

Wirkstoff	[g/ha]	Adjuvans	[g/ha]	% Befall (Tag 20)	% Befall (Tag 20)
Wirkstoff A	7,5			20	56
		Alkoxylat 1	200	47	81
		Alkoxylat 2	200	49	79
Wirkstoff A	7,5	Alkoxylat 1	200	6	4
Wirkstoff A	7,5	Alkoxylat 2	200	10	11
Wirkstoff A + Metrafenon	7,5 + 22,5			11	12
Wirkstoff A + Metrafenon	7,5 + 22,5	Alkoxylat 1	200	2	2
Wirkstoff A + Metrafenon	7,5 + 22,5	Alkoxylat 2	200	8	6
Wirkstoff A + Metrafenon + Epoxiconazol	7,5 + 22,5 + 18,75			8	9
Wirkstoff A + Metrafenon + Epoxiconazol	7,5 + 22,5 + 18,75	Alkoxylat 1	200	2	2
Wirkstoff A + Metrafenon + Epoxiconazol	7,5 + 22,5 + 18,75	Alkoxylat 2	200	4	2

44

5	Wirkstoff A	7,5			5	4
	+	+				
	Metrafenon	22,5				
	+	+				
	Epoxiconazol	18,75				
10	+	+				
	Pyraclostrobin	22,5				
	Wirkstoff A	7,5	Alkoxylat 1	200	2	2
	+	+				
	Metrafenon	22,5				
15	+	+				
	Epoxiconazol	18,75				
	+	+				
	Pyraclostrobin	22,5				
	Wirkstoff A	7,5	Alkoxylat 2	200	4	3
20	+	+				
	Metrafenon	22,5				
	+	+				
	Epoxiconazol	18,75				
	+	+				
25	Pyraclostrobin	22,5				
	Unbehandelt				51	86

Wirkstoff A: N-Phenylacetyl-2-difluormethoxy-5,6-difluorbenza-
mid-(O-cyclopropylmethyl]-oxim
Alkoxylat 1: C10-Oxoalkohol x 3 EO
Alkoxylat 2: C13-Oxoalkohol x 6 EO x 3 PO

Es ist klar ersichtlich, dass die verwendeten Alkoholalkoxylate
die fungizide Wirkung der Wirkstoffe bzw. Wirkstoffgemische ver-
stärken.

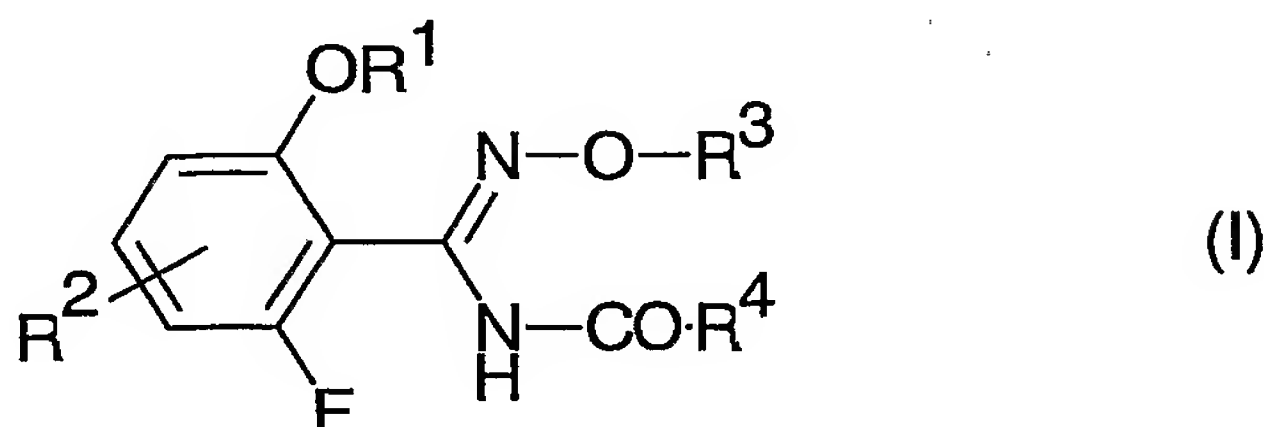
Patentansprüche

1. Mittel, umfassend

5

(a1) wenigstens ein Benzamidoxim-Derivat der Formel (I)

10



15

wobei die Substituenten die folgenden Bedeutungen haben:

R¹ Difluormethyl oder Trifluormethyl;

R² Wasserstoff oder Fluor;

20

R³ C₁-C₄-Alkyl, welches durch Cyano substituiert sein kann, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Alkinyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₄-Alkyl;

25

R⁴ Phenyl-C₁-C₆-alkyl, welches am Phenylring einen oder mehrere unter Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₄-Halogenalkoxy ausgewählte Substituenten tragen kann, oder Thienyl-C₁-C₄-alkyl, welches am Thienylring einen oder mehrere unter Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₄-Halogenalkoxy ausgewählte Substituenten tragen kann, oder Pyrazol-C₁-C₄-alkyl, welches am Pyrazolring einen oder mehrere unter Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy ausgewählte Substituenten tragen kann.

30

35

(b1) wenigstens einen alkoxylierten Alkohol,

40

wobei dass Gewichtsverhältnis der Komponente (b1) zu (a1) wenigstens 0,5 beträgt.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Komponente (b1) am Gesamtgewicht des Mittels größer ist als der Anteil der Komponente (a1).

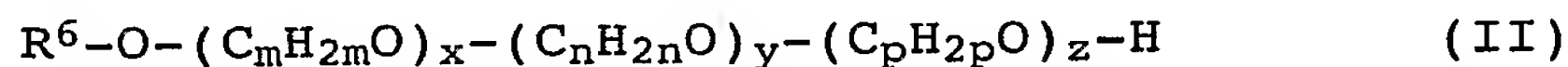
45

2

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol 5 bis 30, vorzugsweise 8 bis 20 und insbesondere 9 bis 15 Kohlenstoffatome aufweist.

5 4. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkoxylierungsgrad 1 bis 100, vorzugsweise 1 bis 25, insbesondere 2 bis 15 und besonders bevorzugt 3 bis 12 beträgt.

10 5. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der alkoxylierte Alkohol ausgewählt ist unter Alkoholalkoxylaten der Formel (II)



15

worin

R^6 für C_5 - C_{30} -Alkyl oder C_5 - C_{30} -Alkenyl steht;

20

m, n, p unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 2 bis 16, vorzugsweise für 2, 3, 4 oder 5 stehen;

x, y, z unabhängig voneinander für eine Zahl von 0 bis 100 stehen; und

25

$x+y+z$ einem Wert von 1 bis 100 entspricht.

6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass $m = 2$ ist, der Wert von x größer als Null und $z = 0$ ist.

30

7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass y Null ist.

35

8. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass y größer als Null ist.

9. Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass $n = 3$ ist.

40

10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von x zu y 1:1 bis 4:1 und insbesondere 1,5:1 bis 3:1 beträgt.

45

11. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass $n = 5$ ist.

3

12. Mittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Wert von x 1 bis 50 und vorzugsweise 4 bis 25 beträgt und der Wert von y 0,5 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 4 und insbesondere 0,5 bis 2 beträgt.

5

13. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass $n = 2$ ist, die Werte von y und x jeweils größer als Null sind und $z = 0$ ist.

10 14. Mittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass $m = 3$ ist.

15 15. Mittel nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von x zu y 1:10 bis 3:1 und insbesondere 1,5:1 bis 1:6 beträgt.

16. Mittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass $m = 5$ ist.

20 17. Mittel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Wert von x 0,5 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 4 und insbesondere 0,5 bis 2 beträgt und der Wert von y 3 bis 50 und vorzugsweise 4 bis 25 beträgt.

25 18. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol 2-Propylheptanol ist.

19. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol ein C13-Oxoalkohol ist.

30

20. Mittel nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass der C13-Oxoalkohol erhältlich ist durch Hydrierung von hydroformyliertem Trimerbuten.

35

21. Mittel nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass der C13-Oxoalkohol erhältlich ist durch Hydrierung von hydroformyliertem Dimerhexen.

40 22. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol ein C10-Oxoalkohol ist.

23. Mittel nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass der C10-Oxoalkohol erhältlich ist durch Hydrierung von hydroformyliertem Trimerpropen.

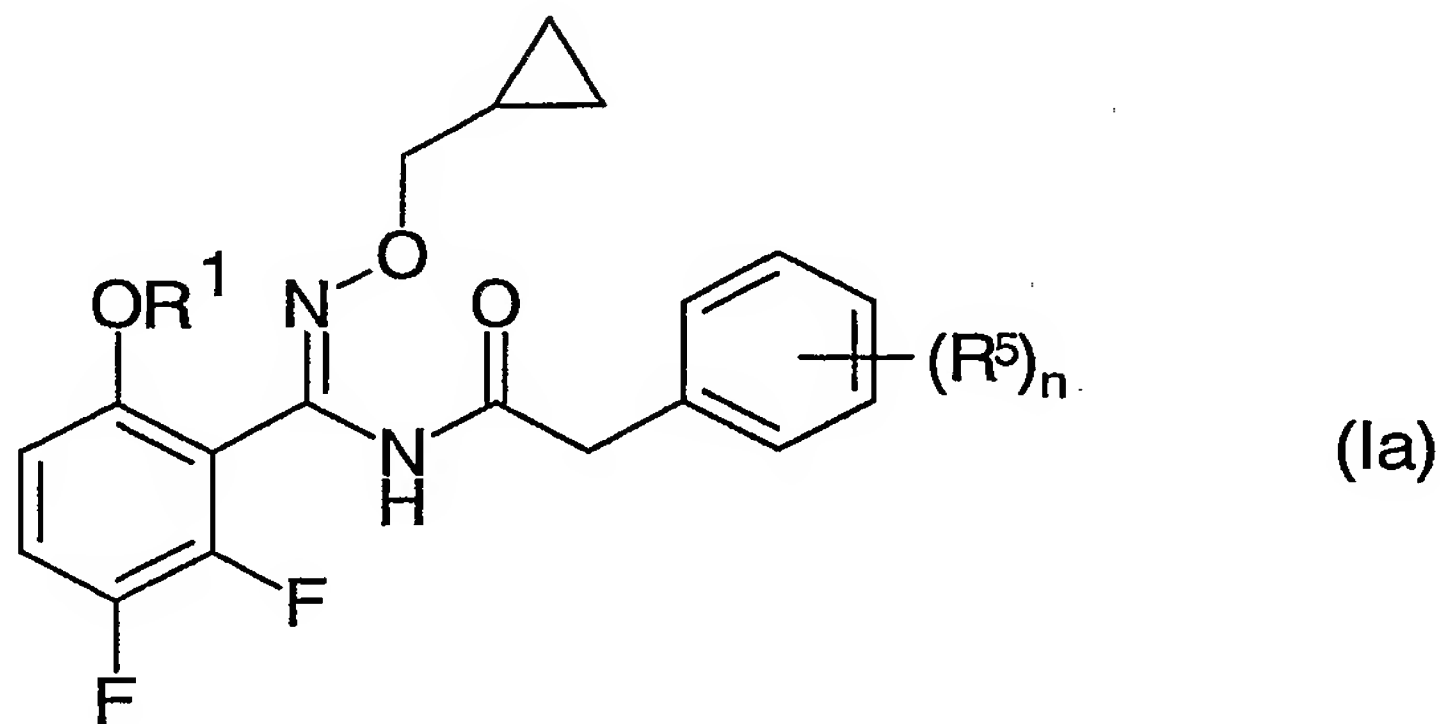
45

4

24. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Benzamidoxim-Derivat eine Verbindung der Formel Ia

5

10



15

wobei

R¹ wie oben definiert ist;

20

R⁵ für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht; und

n 1, 2 oder 3 ist.

25

25. Mittel nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass das Benzamidoxim-Derivat N-Phenylacetyl-2-difluormethoxy-5,6-difluorbenzamid-(O-cyclopropylmethyl)-oxim oder N-Phenylacetyl-2-trifluormethoxy-5,6-difluorbenzamid-(O-cyclopropylmethyl)-oxim ist.

30

26. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend
(a2) wenigstens ein weiteres Fungizid.

35

27. Mittel nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass das weitere Fungizid ausgewählt ist unter Metrafenone, Epoxiconazol und Pyraclostrobin.

40

28. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend
(c) weitere Hilfsmittel.

29. Mittel nach Anspruch 1, umfassend

45

- (a) 2 bis 35 Gew.-% wenigstens eines Benzamidoxim-Derivats der Formel (I), vorzugsweise N-Phenylacetyl-2-difluormethoxy-5,6-difluorbenzamid-(O-cyclopropylmethyl)-oxim

5

oder N-Phenylacetyl-2-trifluormthoxy-5,6-difluorbenzamid-(O-cyclopropylmethyl]-oxim, und gegebenenfalls 5 bis 25 Gew.-% Metrafenon, Epoxiconazol oder Pyraclostrobin, oder eines Gemisches aus 2 oder 3 dieser Wirkstoffe; und

5

(b) 5 bis 40 Gew.-% wenigstens eines Alkoholalkoxylats, vorzugsweise eines alkoxylierten C10- oder C13-Oxoalkohols; sowie vorteilhafterweise

10

(c) 15 bis 45 Gew.-% eines oder mehrerer Hilfsstoffe.

30. Kit mit wenigstens zwei Behältnissen, wobei

15

(a1) ein erstes Behältnis wenigstens ein Benzamidoxim-Derivat der Formel (I) beinhaltet und das Benzamidoxim-Derivat wie in einem der vorhergehenden Ansprüche definiert ist; und

20

(b1) ein zweites Behältnis wenigstens einen alkoxylierten Alkohol beinhaltet und der alkoxylierte Alkohol wie in einem der vorhergehenden Ansprüche definiert ist.

25

31. Verwendung eines alkoxylierten Alkohols zur Verbesserung der fungiziden Wirkung eines Benzamidoxim-Derivats der Formel (I), wobei das Benzamidoxim-Derivat der Formel (I) wie in einem der vorhergehenden Ansprüche definiert ist.

30

32. Verwendung nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass Aufwandmengen-Verhältnis von Alkoholalkoxylat zu Benzamidoxim-Derivat im Bereich von 0,5 : 1 bis 100 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 50 : 1, insbesondere 1 : 1 bis 20 : 1 liegt.

35

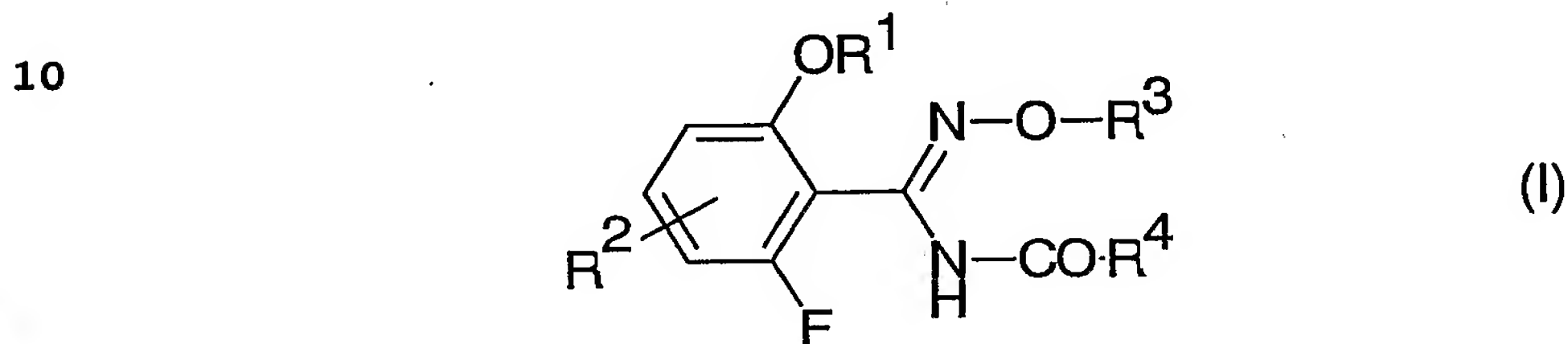
33. Verwendung nach Anspruch 31 oder 32, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufwandmenge an Alkoholalkoxylat größer ist als die Aufwandmenge an Benzamidoxim-Derivat.

40

45

Zusammenfassung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von alkoxylier-
ten Alkoholen (Alkoholalkoxylaten) als Adjuvans zur Verbesserung
der fungiziden Wirkung von Benzamidoxim-Derivaten der Formel (I)



15 wie beispielsweise N-Phenylacetyl-2-difluormethoxy-5,6-difluor-
benzamid-(O-cyclopropylmethyl]-oxim oder N-Phenylacetyl-2-triflu-
ormthoxy-5,6-difluorbenzamid-(O-cyclopropylmethyl]-oxim.

20 Die vorliegende Erfindung betrifft auch entsprechende Mittel und
Kits.

25

30

35

40

45